

VŠB - Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

Nanotechnologie



**Příprava, charakterizace a fotokatalytická aktivita
nanočástic ZnO připravených z různých
prekursorů**

**Preparation, characterization, and
photocatalytic activity of ZnO nanoparticles
prepared from different precursors**

Student: Bc. Vladimír Foldyna

Vedoucí diplomové práce: Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.

Ostrava, 2015

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Vladimír Foldyna**

Studijní program: N3942 Nanotechnologie

Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie

Téma: **Příprava, charakterizace a fotokatalytická aktivita nanočástic ZnO
připravených z různých prekursorů**
**Preparation, characterization, and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles
prepared from different precursors**

Zásady pro vypracování:

Předmětem výzkumu diplomové práce bude připravit, charakterizovat a stanovit výslednou fotokatalytickou aktivitu nanočástic ZnO, připravených z různých prekursorů (chlorid, dusičnan, síran a octan zinečnatý).

Diplomová práce bude obsahovat následující části:

1. Úvod:
Význam fotokatalyticky aktivních nanočástic oxidu zinečnatého.
2. Teoretická část:
Oxid zinečnatý, vlastnosti a využití.
Jíly (stevensit) jako matrice pro ukotvení nanočástic ZnO.
Potenciální využití fotokatalyzátorů na bázi ZnO a nanokompozitů stevensit/ZnO.
3. Praktická část:
Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnO z vybraných prekursorů (chlorid, dusičnan, síran a octan zinečnatý). Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanokompozitů stevensit/ZnO hydrotermální syntézou. Charakterizace připraveného materiálu použitím vybraných fyzikálně-chemických metod studia. Jejich výsledná fotokatalytická a antibakteriální aktivita.
4. Diskuze a závěry:
Diskutovat vliv použitého prekursoru při syntéze nanočástic ZnO na jejich morfologii a výslednou fotokatalytickou aktivitu.

Seznam doporučené odborné literatury:

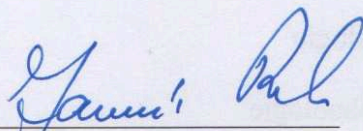
1. WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití. Univerzita Karlova v Praze: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
2. VALÁŠKOVÁ, Marta. Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o. Brno, 2014. ISBN 978-80-7204-886-1.
3. XU, Xiaoling, Hemiao PANG, Zuowan ZHOU, Ximei FAN, Shuchun HU a Yong WANG. Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism. Advanced Powder Technology. 2011, Vol. 22, Iss. 5, pp. 634-638. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.017. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921883110001949#>
4. KLINGSHIRN, Claus Franz, Bruno K MEYER, Andreas WAAG, Axel HOFFMANN a Jean Geurts GEURTS. Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Springer Series in Materials Science, 2010. ISBN 978-3642264047.

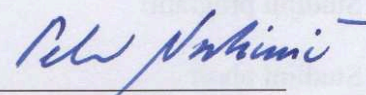
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách Centra nanotechnologií.

Vedoucí diplomové práce: **Mgr. Kateřina Mamulová Kutláková, Ph.D.**

Datum zadání: 20.10.2014

Datum odevzdání: 15.05.2015


prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry

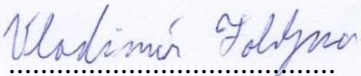

prof. Ing. Petr Noskievič, CSc.
prorektor pro studium



Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci na téma Příprava, charakterizace a fotokatalytická aktivita nanočástic ZnO připravených z různých prekursorů vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě: 15. 5. 2015



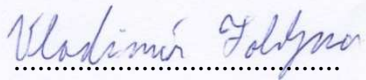
.....

Vladimír Foldyna

Prohlášení

- byl jsem seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a §60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3).
- souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB - TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB - TUO.
- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona.
- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB -TUO na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).
- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby.

V Ostravě: 15. 5. 2015



.....

Vladimír Foldyna

Adresa trvalého pobytu: nám. gen. Svobody 2154/28, 730 00, Ostrava, Zábřeh



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Poděkování

Tato diplomová práce byla vypracována v rámci projektu Nanotechnologie – báze pro mezinárodní spolupráci, reg. č. CZ.1.07/2.3.00/20.0074 podpořeného Operačním programem Vzdělávání pro konkurenceschopnost, financovaného ze strukturálních fondů EU a státního rozpočtu ČR.

Chtěl bych poděkovat především Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D. za příkladné vedení a čas strávený nad problematikou diplomové práce, dále rodičům za podporu během studia.

Abstrakt

Diplomová práce navazuje na úspěšně obhájenou bakalářskou práci. Dodělaný byly další fyzikálně-chemické charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO. V dalším kroku byly hydrotermální syntézou připraveny fotoaktivní nanočástice ZnO a nanokompozity stevensit/ZnO. Připravené fotokatalyzátory byly syntetizovány směsí stevensitu s příslušnou zinečnatou solí (chlorid, octan, síran a dusičnan) a hydroxidem sodným. Prekurzory byly syntetizovány v definovaném poměru, aby bylo v připravených kompozitech dosaženo požadovaného obsahu oxidu zinečnatého. Poté byly syntetizované nanočástice a kompozity charakterizovány použitím metod skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakční analýzy a UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie. U syntetizovaných fotokatalyzátorů byla sledována výsledná fotokatalytická aktivita pro barvivo Oranž II. V neposlední řadě byl vytvořen český manuál DIFFRAC.SUITE EVA k vyhodnocování rentgenových práškových difrakčních záznamů.

Klíčová slova: kaolinit, stevensit, oxid zinečnatý, nanokompozit, fotokatalytická aktivita.

Bibliografická citace

FOLDYNA, V. *Příprava, charakterizace a fotokatalytická aktivita nanočástic ZnO připravených z různých prekursorů*. Ostrava, 2015. Diplomová práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.

Abstract

This thesis is a continuation of the bachelor thesis. Additional characterizations of kaolinite/ZnO composites were completed. The photoactive nanoparticles and kaolinite/ZnO nanocomposites were prepared by the hydrothermal synthesis. Composites were synthesized by reaction between the aqueous solutions of the reactants of zinc oxide (zinc chloride and sodium hydroxide solutions) and stevensite. Composites containing 50 wt. % of ZnO were prepared by using a simple hydrothermal procedure. Precursors were synthesized in defined proportion in order to reach required zinc dioxide content within prepared composites. Subsequently, prepared samples were explored using X-ray powder diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy, and scanning electron microscopy. Resulting photodegradation activities concerning Orange II aqueous solution was observed in the case of synthesized composites. Last but not least, the Czech manual DIFFRAC.SUITE EVA for evaluation of x-ray powder diffraction records was made.

Keywords: kaolinite, stevensite, zinc oxide, nanocomposite, photoactivity.

Bibliography

FOLDYNA, V. *Preparation, characterization, and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared from different precursors*. Ostrava, 2015. Master Thesis. VSB - Technical University of Ostrava. Supervisor K. Mamulová Kutlaková.

Obsah

I. Úvod (10)

II. Teoretická část

II. 1. Oxid zinečnatý (ZnO) (13)

II. 1. 1. Úvod (13)

II. 1. 2. Chemická vazba a krystalová struktura (14)

II. 1. 3. Aplikace oxidu zinečnatého (16)

II. 1. 4. Oxid zinečnatý jako fotokatalyzátor (17)

II. Teoretická část

II. 2. Jílové minerály (20)

II. 2. 1. Úvod (20)

II. 2. 2. Kaolinit (20)

II. 2. 3. Přeměny kaolinitu v důsledku zahřívání (22)

II. 2. 4. Stevensit (23)

II. 2.5. Kaolinit a stevensit jako matrice pro ukotvení nanočástic oxidu zinečnatého (25)

III. Praktická část

III. 1. Přístrojové vybavení a použité metody charakterizace připravených nanokompozitů (28)

III. 1. 1. Úvod (28)

III. 1. 2. Stanovení výsledného obsahu ZnO titračně (28)

III. 1. 3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) (29)

III. 1. 4. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) (29)

III. 1. 5. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD) (29)

III. 1. 6. UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie (DRS) (30)

III. 1. 7. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) (30)

III. 1. 8. Molekulární modelování (30)

III. 1. 9. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů (31)

III. Praktická část

III. 2. Doplnění fyzikálně-chemických metod studia nanokompozitů kaolinit/ZnO (33)

III. 2. 1. Úvod (33)

III. 2. 2. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) (33)

III. 2. 3. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) (35)

- III. 2. 4. Fotokatalytická aktivita (FA) (36)
- III. 2. 5. UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie (DRS) (37)
- III. 2. 6. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) (39)
- III. 2. 7. Molekulární modelování (40)

III. Praktická část

- III. 3. Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic oxidu zinečnatého (43)
 - III. 3. 1. Úvod (43)
 - III. 3. 2. Laboratorní postup přípravy nanočástic oxidu zinečnatého (43)
 - III. 3. 3. Kalcinační procesy pro ZnO_{1-Y} (44)

III. Praktická část

- III. 4. Charakterizace připravených nanočástic oxidu zinečnatého pomocí fyzikálně-chemických metod studia (46)
 - III. 4. 1. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) (46)
 - III. 4. 2. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD) (47)
 - III. 4. 3. UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie (DRS) (49)
 - III. 4. 4. Fotokatalytická aktivita (51)

III. Praktická část

- III. 5. Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanokompozitů stevensit/ZnO
 - III. 5. 1. Úvod (52)
 - III. 5. 2. Laboratorní postup přípravy nanokompozitů stevensit/ZnO (52)
 - III. 5. 3. Kalcinační procesy pro SEZN15_Y (53)

III. Praktická část

- III. 6. Charakterizace připravených kompozitů stevensit/ZnO pomocí fyzikálně-chemických metod studia (55)
 - III. 6. 1. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) (55)
 - III. 6. 2. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD) (56)
 - III. 6. 3. UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie (DRS) (57)
 - III. 6. 4. Fotokatalytická aktivita (59)

IV. Diskuze a závěry (62)

Použitá literatura (65)

I. Úvod

Diplomová práce se zaměřuje na přípravu a výzkum fotokatalyticky aktivních částic oxidu zinečnatého (ZnO). Tematicky navazuje na úspěšně obhájenou nejlepší ročníkovou bakalářskou práci „Hydrotermální syntéza a charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO“ [1]. Výsledky se podařilo publikovat ve vysoce impaktovaném zahraničním časopise *Applied Catalysis B: Environmental* (IF = 6.007) pod názvem „Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/Zno with high photocatalytic activity” [2].

Nanočástice ZnO se syntetizují samostatně nebo se ukotvují na vhodné silikátové matici. Ukotvení snižuje případná environmentální rizika uvolnění nanočástic jak při těchto technologiích, tak i při praktickém využívání těchto materiálů [3]. Kaolinit i stevensit patří mezi jílové minerály představující vhodné nosiče pro růst nanočástic fotokatalyticky aktivního ZnO na svém povrchu. Ať už samotné nanočástice nebo kompozity typu kaolinit/ZnO i stevensit/ZnO mohou nacházet potenciální využití v mnoha průmyslových, biologických, farmaceutických a jiných aplikacích. Významná synergie mezi světelným zářením a vybraným polovodičem představuje nespočetné možnosti využití tohoto efektu v praxi [4].

Ke kotvení nanočástic fotokatalyticky aktivního ZnO byl v roli matrice pro potřeby této práce použit kaolinit a stevensit. U nanočástic oxidu zinečnatého ukotvených na kaolinitové nebo stevensitové matici je fotokatalytická aktivita pro většinu vzorků vyšší než fotokatalytická aktivita k matici neukotveného oxidu zinečnatého, který byl jinak připraven stejným způsobem. Další výhodou technologie ukotvení nanočástic oxidu zinečnatého k jílovému nosiči je omezení eventuálních environmentálních rizik. Významnou vlastností kompozitů kaolinit/ZnO nebo stevensit/ZnO je i jejich nízká cena v porovnání s cenami dalších materiálů se srovnatelnými vlastnostmi [2].

Výzkum realizovaný v rámci diplomové práce lze rozčlenit do následujících kapitol. První část diplomové práce byla zaměřena na doplnění dalších fyzikálně-chemických metod studia nanokompozitů kaolinit/ZnO navazující na bakalářskou práci. Druhá kapitola byla věnována problematice optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnO. Třetí část se zabývala optimalizací laboratorního postupu přípravy nanokompozitů stevensit/ZnO s cílem dosáhnout požadovaný obsah ZnO v takto laboratorně připravených kompozitech a jejich následnou charakterizací. Navíc byl v poslední části diplomové práce

přeložen manuál DIFFRAC.SUITE EVA do češtiny. Tento manuál bude sloužit jako pomůcka pro vědecké pracovníky i studenty, kteří v rámci svých bakalářských, diplomových i disertačních prací syntetizují a charakterizují nové materiály.

V případě nanokompozitů kaolinit/ZnO bylo provedeno další měření fotokatalytické aktivity. Charakterizace připravených fotokatalyzátorů byla doplněna o metody difúzně reflektanční spektroskopie, infračervené spektroskopie, skenovací a transmisní elektronové mikroskopie. Jako doplňková metoda studia struktury a vlastností testovaných kompozitů bylo použito molekulární modelování s využitím empirických silových polí v modelovacím prostředí „*Materials Studio*“.

Podařilo se úspěšně optimalizovat laboratorní postupy přípravy nanočástic ZnO i kompozitů stevensit/ZnO z různých prekursorů. Výsledný obsah nanočástic oxidu zinečnatého v připravených kompozitech stevensit/ZnO byl stanoven titračně. Pro posouzení kvality všech připravených fotokatalyzátorů (nanočástic ZnO i kompozitů stevensit/ZnO) a jejich vzájemné porovnávání bylo nezbytné aplikovat standardní metody pro testování fotoaktivity připravených práškových materiálů. Z tohoto důvodu byla měřena výsledná fotokatalytická aktivita pro barvivo Acid Oranž 7. Úbytek koncentrace barviva byl vyhodnocen spektrofotometricky. Charakterizace nově syntetizovaných fotomateriálů pak byla provedena použitím metod skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakční analýzy a difúzně reflektanční spektroskopie.

-
- [1] FOLDYNA, V. *Hydrotermální syntéza a charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.
- [2] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., J. TOKARSKÝ a P. PEIKERTOVÁ. 2015. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. **162**: 392-400. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.018. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314004263>
- [3] KAEGI, R., A. ULRICH, B. SINNET, R. VONBANK, A. WICHSER, S. ZULEEG, H. SIMMLER, S. BRUNNER, H. VONMONT, et al. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution*. 2008, **156**(2): 233-239. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.08.004. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749108004144>

- [4] KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. *Zinc Oxide: Form Fundamental Properties Towards Novel Application*. Berlín: Springer, 2010. Editoři: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.

II. Teoretická část

II. 1. Oxid zinečnatý (ZnO)

II. 1. 1. Úvod

Oxid zinečnatý je bílá jemnozrnná anorganická sloučenina s chemickým vzorcem ZnO. Z vyráběných sloučenin zinku je nejdůležitější právě oxid zinečnatý. Byl znám dříve než samostatný kov, jelikož byl nevyhnutelným vedlejším produktem vznikajícím při archaické výrobě mosazi. Vyrábí se pomocí spalování zinku par v proudu vzduchu, a to buď z par získaných z předem přečištěného zinku, nebo přímo po pražení rudy; prvním zmíněným postupem je možno připravit čistší a bělejší produkt. Mezi další způsoby výroby patří termický rozklad uhličitanu, dusičnanu či hydroxidu zinečnatého nebo oxidace sulfidu zinečnatého. Oxid zinečnatý je téměř nerozpustný ve vodě. ZnO je amfoterní, rozpouští se v zásadách za vzniku zinečnanů a v kyselinách za vzniku zinečnatých solí [4, 5].

ZnO se využívá zejména v průmyslu při výrobě pryže, jelikož zkracuje dobu vulkanizace. Lze jej využít jako pigment při výrobě barev, protože jeho výhodou nad tradiční olovnatou bělobou je jeho netoxičnost. Oxid zinečnatý vykazuje ve srovnání s oxidem titaničitým nižší index lomu, a tím i nižší krycí schopnost. Díky schopnosti zlepšit chemickou odolnost skla se používá při výrobě speciálních skel, glazur a emailů. Dalšími využitími je aplikace v chemickém průmyslu, v roli výchozího materiálu pro výrobu dalších sloučenin zinku; k nejvýznamnějším patří zinečnatá mýdla (tj. soli mastných kyselin stearové a palmitové), používaná ve funkci sušidel nátěrových hmot, fungicidy a stabilizátory plastů. V lékařství se používá pro výrobu zásypů a mastí [4, 5].

II. 1. 2. Chemická vazba a krystalová struktura

I když svým postavením v Mendělejevově periodické tabulce patří mezi *d*-prvky, má zinek kvůli stabilitě zaplněných orbitalů *d* jen některé charakteristické vlastnosti přechodných kovů. Prvky podskupiny mědi jsou schopny využít k vazebným účelům *d*-elektrony, kdežto prvky podskupiny zinku tuto vlastnost postrádají. Z těchto důvodů má zinek maximální oxidační stav *II*, který je pro jeho atomy jediným oxidačním stavem. Základní charakteristické vlastnosti zinku jsou shrnuty v tabulce 1. Převážná většina sloučenin zinku je bezbarvá a diamagnetická, tyto vlastnosti jsou podobné jako u sloučenin nepřechodných kovů. Zinek však na rozdíl od řady nepřechodných prvků vytváří stabilní komplexy s halogenidy, aminy a kyanidy [5].

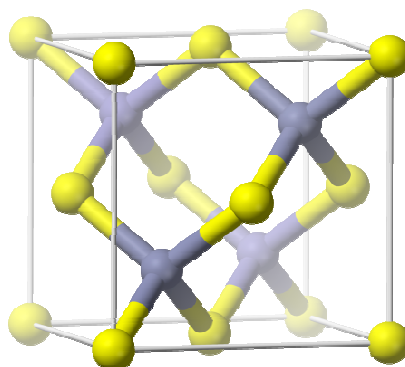
Tabulka 1. Charakteristické vlastnosti zinku (základní) [1]

Vlastnosti	Zn
Elektronegativita	1,7
Elektronová konfigurace	(Ar)3 <i>d</i> ¹⁰ 4 <i>s</i> ²
Hustota (g/cm ³)	7,14
Poloměr (pm) iontový M ²⁺	74
Poloměr (pm) kovový	134
Nejstálější oxidační číslo	II
Teplota tání/varu (°C)	419,5/907

Oxid zinečnatý je polovodič složený z prvků zinku ³⁰Zn (II. B skupina) a kyslíku ⁸O (VI. A skupina). Elektronová konfigurace zinku je (Ar)3*d*¹⁰4*s*² a kyslík má elektronovou konfiguraci kyslíku je (He) 3*d*¹⁰4*s*². Vázání zinku a kyslíku v krystalové mřížce oxidu zinečnatého je ovlivňováno sp³ hybridizací elektronových stavů, která vytváří čtyři ekvivalentní orbitály směřující k tetraedrické geometrii. Každý ze zinečnatých iontů má kolem sebe čtyři sousední ionty kyslíku uspořádané do tetraedru. Vazba sp³ představuje ve výsledném polovodičovém krystalu valenční pás, přičemž vodivostní pás vzniká z nevazebné části. Vysoká kohezivní energie vazby 7,52 eV je příčinou velmi vysoké teplotní stability [4].

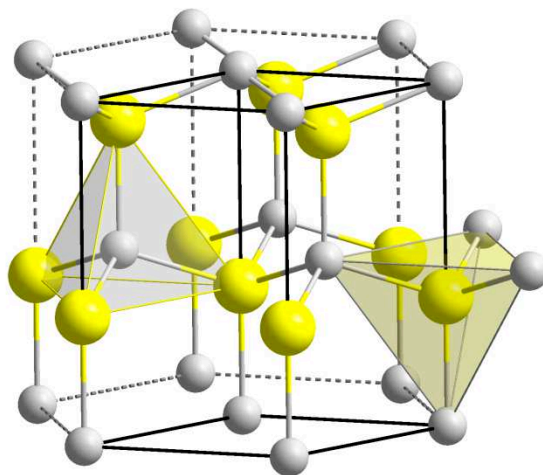
Oxid zinečnatý se vyskytuje ve dvou hlavních krystalografických modifikacích:

Kubický sfalerit – tento strukturní typ je odvozen od kubického diamantu nahrazením dvojic atomů uhlíku pravidelně se střídajícími dvojicemi atomů Zn a O. Mřížka kubického sfaleritu je složena ze dvou samostatných plošně centrovaných kubických mřížek. Uzlové body první z nich jsou tvořeny atomy zinku, kdežto u druhé mřížky jsou obsazeny atomy kyslíku. Každý atom Zn obklopují čtyři atomy O, které jsou vůči sobě tetraedricky uspořádány. Rovněž koordinace každého atomu kyslíku čtyřmi atomy zinku je tetraedrická, viz obrázek 1 [4].



Obrázek 1. Kubický sfalerit [6].

Hexagonální wurtzit - strukturu wurtzitu získáme nahrazením atomů uhlíku v hexagonálním diamantu atomy Zn a O. Také u této struktury je zřetelná vzájemná tetraedrická koordinace obou druhů stavebních jednotek. Tetraedry ZnO_4 leží v zákrytu a tvoří tak šestiboké kanály, jež prochází celým krystalem, viz obrázek 2 [2].



Obrázek 2. Hexagonální wurtzit [7].

II. 1. 3. Aplikace oxidu zinečnatého

Dříve se oxid zinečnatý používal jako fotocitlivá substance (např. v kopírkách a faxech), která je schopna měnit svůj odpor v závislosti na intenzitě osvětlení. Oxid zinečnatý patří k základním materiálům pro křemíkové články na bázi tenkých vrstev využívaných v současné době. Používá se jako reflexní vrstva uvnitř článku a zároveň na povrchu článku jako transparentní vodivá elektroda. Již řadu let se ZnO používá v elektronice k výrobě varistorů [2].

Oxid zinečnatý se vyznačuje výbornými mechanickými vlastnostmi. Pro keramický průmysl je zajímavý díky vysoké tepelné kapacitě a tepelné vodivosti, nízké tepelné roztažnosti a vysoké teplotě tání. ZnO se přidává do pneumatik pro snížení opotřebení a zabránění drolení pneumatik, protože pomáhá odvádět teplo díky vysokoteplotní vodivosti. Ve stavebnictví se přidává do betonových směsí pro prodloužení doby tuhnutí a zlepšení hydraulických vlastností [4, 5].

Oxid zinečnatý se dále používá při výrobě zinkových feritů pro vytěsnění Fe^{3+} z tetraedrických dutin pomocí Zn^{2+} , protože redukcí poměru počtu iontů Fe^{3+} v tetraedrických a oktaedrických dutinách se dosáhne snížení Curieovy teploty. Upravením obsahu zinku mohou být řízeny magnetické vlastnosti těchto feritů. Oxid zinečnatý navíc slouží jako výchozí prekursor pro výrobu dalších zinečnatých sloučenin a jako katalyzátor v řadě reakcí [4, 5].

V kosmetickém a farmaceutickém průmyslu je využíván jako absorbér UV záření. Pro aplikaci v těchto odvětvích jsou rovněž výhodné jeho protizánětlivé a bakteriostatické účinky [4].

Výše uvedenými aplikacemi výčet možností zdaleka nekončí, nicméně již popsany aplikační potenciál ukazuje významnou perspektivu oxidu zinečnatého. Pro své unikátní vlastnosti se oxid zinečnatý stále více prosazuje v rozličných oborech lidské činnosti. V současnosti se spotřebovává více než 100 000 tun ZnO ročně a toto množství neustále narůstá [5].

II. 1. 4. Oxid zinečnatý jako fotokatalyzátor

Oxid zinečnatý, jakožto fotoaktivní polovodič, se svými fotokatalytickými vlastnostmi do značené míry podobá anatasové formě oxidu titaničitého. Energie zakázaného pásu pro oxid titaničitý se strukturou anatasu je 3,2 eV (elektronvolt), což odpovídá UV záření o vlnové délce 388 nm, zatímco pro oxid zinečnatý je energie zakázaného pásu 3,4 eV, což odpovídá UV záření o vlnové délce kratší než 368 nm. Energie zakázaného pásu pro polovodič odpovídá minimu energie světelného záření potřebné k přeskoku elektronů z valenčního pásu do vodivostního pásu. Nepřítomnost elektronů vyvolá vznik děr ve valenčním pásu. Díry takto vzniklé mohou reagovat s vodou za tvorby vysoce reaktivního hydroxylového radikálu. Hydroxylové radikály i díry po elektronech jsou velmi silná oxidační činidla, využitelná k oxidaci většiny organických materiálů. Vznikem povrchově vázaných hydroxylových radikálů jsou si oxid zinečnatý a oxid titaničitý vzájemně podobné [8, 9].

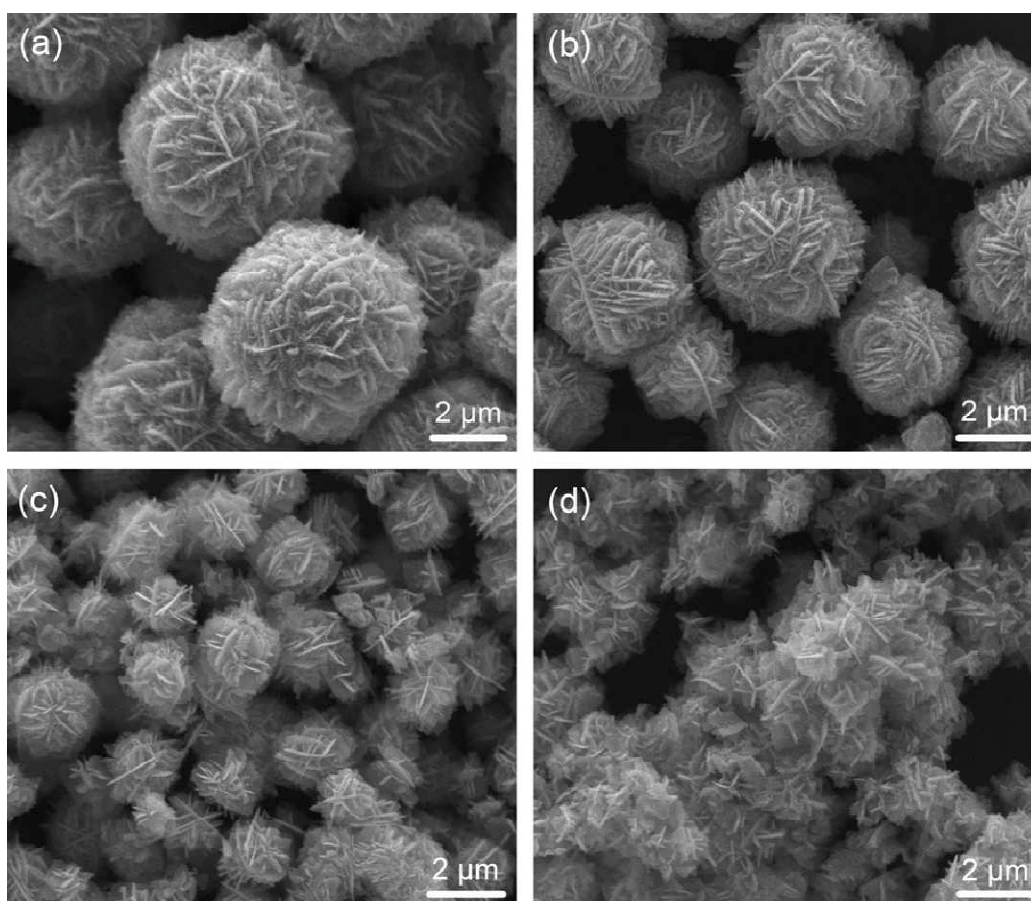
Fotokatalytický účinek je u zmíněných oxidů ovlivněn velikostí a tvarem částic a jejich měrným povrchem. Fotokatalyticky aktivní oxidy mohou působit proti mikroorganismům, ale také jsou schopny rozložit organické polymery. Nanočástice ZnO jsou k dispozici v různé kvalitě, obvykle ve formě prášku vysoké čistoty (často i s povrchovou úpravou), nebo ve formě suspenze ve vodě či organických rozpouštědlech. Velikost nanočástic ZnO se obvykle pohybuje v rozmezí 10 až 90 nm. Podle publikovaných údajů jsou jejich baktericidní účinky pravděpodobně založeny na průchodu iontů buněčnou stěnou mikroorganismů a narušení látkové výměny. Jsou-li nanočástice ZnO ve vrchních vrstvách nátěru, mohou být využívány jako absorbéry UV záření. Nanočástice oxidu zinečnatého jsou doporučovány do biocidních nátěrů stěn a střech, kde působí jako ochrana proti nechtěnému vlivu plísní a řas [9].

Nově syntetizované materiály na bázi oxidu zinečnatého mohou mít ve srovnání s běžnou zinkovou bělobou unikátní vlastnosti. Byly vyvinuty různé syntetické postupy, které vedou k přípravě rozmanitých nanostrukturních forem ZnO. Prokázalo se, že morfologické parametry těchto produktů, jako jsou například tvar a velikost částic, včetně rozptylu těchto parametrů do značné míry ovlivňují výsledné vlastnosti materiálů. Velikost částic oxidu zinečnatého musí být pouhých několik nanometrů ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$), protože vysoký katalytický účinek lze docílit jen v případě dosažení vysoké hodnoty specifického

povrchu. Předpokladem pro získání vysoké fotokatalytické a antibakteriální aktivity je co nejmenší velikost nanočástic a co možná největší specifický povrch [10].

Morfologii výsledné nanostruktury lze při laboratorním postupu přípravy ovlivnit změnou klíčových parametrů (prekursor, reakční teplota, pH, rychlost ohřevu, množství rozpouštědla atd.). Velikost primárních částic definujících skutečný povrch lze při přípravě oxidu zinečnatého pro fotokatalytické použití řídit změnou podmínek hydrolýzy.

Na obrázku 3 jsou snímky částic ZnO vytvořené hydrolýzou výchozího materiálu, kterým může být například (a) dusičnan zinečnatý, (b) octan zinečnatý, (c) síran zinečnatý nebo (d) chlorid zinečnatý [9]. Na základě poznatků uvedených výše byly syntetizovány [9]. Na základě poznatků uvedených výše byly syntetizovány nanočástice ZnO. Výsledky jsou uvedeny v praktické části této diplomové práce.



Obrázek 3. Snímky částic ZnO pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.

Prekursor: (a) dusičnan zinečnatý, (b) octan zinečnatý, (c) síran zinečnatý, (d) chlorid zinečnatý [9].

-
- [4] KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. *Zinc Oxide: Form Fundamental Properties Towards Novel Application*. Berlín: Springer, 2010. Editoři: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.
- [5] GREENWOOD, N. N. a A. EARBshaw. *Chemie prvků*. První vydání. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [6] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013. Dostupné z: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Sphalerite-unit-cell-3D-balls.png>
- [7] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013. Dostupné z: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png
- [8] HERRMANN, J.-M., C. DUCHAMP, M. KARKMAZ, Bui Thu HOAI, H. LACHHEB, E. PUZENAT a C. GUILLARD. 2007. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*. **146**(3): 624-629. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.095. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407005559>
- [9] HOCHMANNOVÁ, L. a J. VYTRÁSOVÁ. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antibakteriální účinky silikátových nátěrů. *Chemické listy*. 2009, **104**: 940-990. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf
- [10] XU, Xiaoling, Hemiao PANG, Zuowan ZHOU, Ximei FAN, Shuchun HU a Yong WANG. Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism. *Advanced Powder Technology*. 2011, **22**(5): 634-638. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.017. ISSN 09218831. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883110001949>

II. Teoretická část

II. 2. Jílové minerály

II. 2. 1. Úvod

Jílové minerály se řadí mezi nejrozšířenější minerálům v zemské kůře a patří k prvním surovinám, jejichž potenciál se lidstvo naučilo využívat. Spadají do skupiny přírodních nanomateriálů, u kterých lze modifikovat strukturu a následně je využít v různých technologických aplikacích. Jednou z významných vlastností jílových minerálů je možnost modifikovat jejich vrstevnaté struktury pomocí procesu interkalace (děj, při kterém se do dané hostitelské struktury vpraví atomy molekuly nebo komplexní ionty cizí látky). Výhodou je dále nízká cena jílových minerálů v porovnání s cenou jiných látek příbuzných vlastností. Pro charakteristickou vrstevnatou strukturu a povrchové vlastnosti jsou jílové minerály považovány za velmi perspektivní materiály s rozsáhlými možnostmi uplatnění v průmyslových, farmaceutických, biologických a environmentálních aplikacích [11, 12].

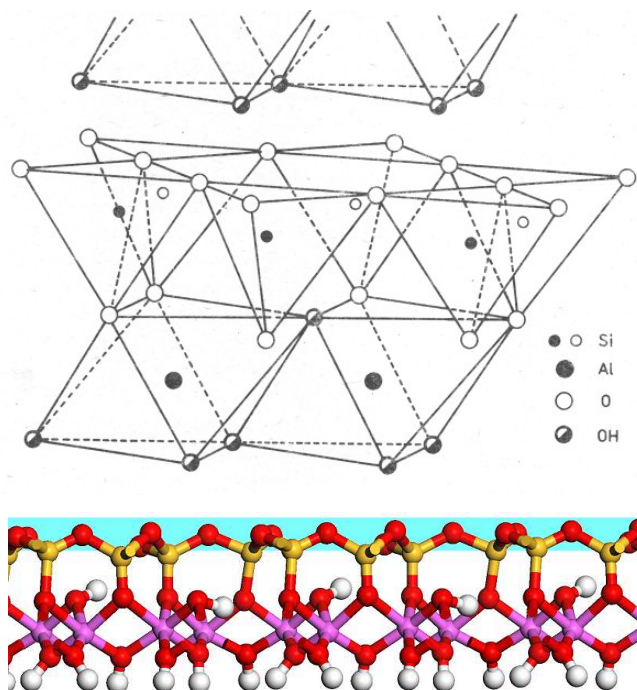
II. 2. 2. Kaolinit

Kaolinit patří mezi nejvýznamnější fylosilikáty, a to nejen z hlediska hojnosti zastoupení v přírodě, ale i z hlediska průmyslového využití. Kaolinit je minerál, jenž spadá do skupiny jílových minerálů (obrázek 4). Tvoří základní složku kaolínu, který je průmyslově využívanou horninou. V podobě chemického vzorce se kaolinit zapisuje jako $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Strukturu minerálu vytváří jedna dioktaedrická a jedna tetraedrická síť. Na síti tetraedrů (SiO_4), uspořádaných v hexagonální symetrii, je navázána siloxanová vrstva. Tato vrstva se váže s vrstvou gibbsitového typu, kterou tvoří síť oktaedrů (Al-O,OH). Na centrální atom hliníku jsou navázány dva atomy kyslíku a čtyři OH skupiny. Zaplněny jsou dvě třetiny oktaedrických míst, zbytek je vakantní. Systémem vodíkových vazeb vytváří pevné spojení mezi jednotlivými vrstvami. Síť vodíkových vazeb v mezivrstvích vytváří překrývající se dipóly, jež poskytují kaolinitu velkou soudržnou energii. Schematické znázornění struktury kaolinitu je vidět na obrázku 5. Čistý minerál bez příměsí je zbarven bíle, časté jsou také nažloutlé a nažloutlé odstíny způsobené minerálními příměsemi. Velmi často obsahuje kaolinit ve své struktuře malá množství vrstev slídy, smektitu nebo vermikulitu (řádově procenta) [13].



Obrázek 4. Jílový minerál kaolinit [14].

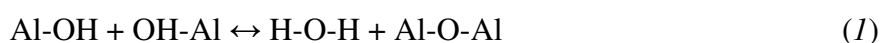
K základním metodám identifikace a charakterizace kaolinitu patří rentgenová prášková difrakční analýza, elektronová mikroskopie (skenovací i transmisní), infračervenou absorpční spektroskopie aj. Poruchy v kladu vrstev kaolinitů způsobují neuspořádanost vrstevnaté struktury. Různě uspořádané kaolinity se vyznačují odlišnými rentgenovými difrakčními záznamy. Úzké a intenzivní profily reflexí jsou charakteristické pro uspořádané struktury. Asymetrické a rozšířené profily reflexních křivek pak odpovídají méně uspořádaným strukturám. Dle naměřených hodnot v difrakčních záznamech byl vytvořen program *EXSY*. Tento program umožňuje charakterizovat defekty ve struktuře kaolinitů, jako například průměrný počet vrstev 1:1 v krystalických doménách, translační poruchy mezi vrstvami 1:1 [13].

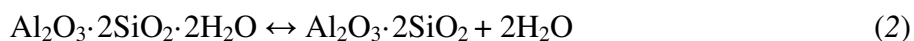


Obrázek 5. Schéma vrstevnaté struktury kaolinitu. Dioktaedrické sítě jsou propojeny s tetraedrickou sítí do vrstvy 1:1 [15].

II. 2. 3. Přeměny kaolinitu v důsledku zahřívání

V keramickém průmyslu je za nejvýznamnější reakci považována dehydroxylace kaolinitu. Jedná se o heterogenní proces, který lze schematicky zapsat rovnicí (1). Při dehydroxylaci se uvnitř struktury kaolinitu uvolní a reagují dvě OH skupiny za vzniku vody. Přenos protonu vodíku probíhá během dvoustupňového procesu za současného vzniku aniontu superoxidu. V průběhu dehydroxylace kaolinitu byla studována migrace Al z oktaedrů do tetraedrů. Procesy dehydroxylace jsou doprovázeny přesunem protonů z charakteristických pozic OH skupin do dalších OH pozic. Dehydroxylovaný kaolinit má díky tomuto ději vyšší elektrickou vodivost než původní minerál. Strukturní přeměny během dehydroxylace probíhají v následujících teplotních fázích. Během první fáze probíhající při teplotách 450-700 °C dochází k výrazné přeměně kaolinitu po jeho dehydroxylaci za vzniku metakaolinitu. Schematicky je tento proces zapsán rovnicí (2). Při druhé fázi při teplotách v rozsahu 930-980 °C dochází k rekrystalizaci γ -Al₂O₃ a metakaolinitu na Si-Al spinel. V rozsahu teplot 1200-1250 °C nastává třetí fáze, která je typická vznikem mullitu (3Al₂O₃·2SiO₂) a cristobalitu (SiO₂). Ke studiu strukturních změn během zahřívání se běžně používají metody termické analýzy [13].





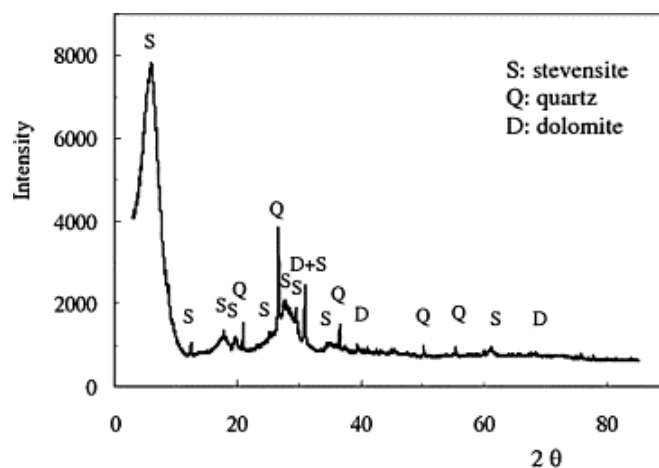
Procesem dehydroxylace zanikne v kaolinitu periodičnost ve směru uložení vrstev, tedy ve směru kolmém na bazální roviny. V difrakčních záznamech chybí bazální difrakce typu (0 0 *l*). Dehydroxylace kaolinitu závisí na výskytu strukturních poruch a samotném uspořádání struktury. V případě kaolinitů s dobře uspořádanou strukturou nastává dehydroxylaci při vyšších teplotách než je tomu u kaolinitů s neuspořádanými strukturami. Rychlost dehydroxylace ovlivňuje také velikost částic [13].

II. 2. 4. Stevensit

Patří do skupiny smektitů, jež se vyskytují v podobě malých krystalků s často porušenou strukturou. Tato skupina zahrnuje dioktaedrické a trioktaedrické vrstevnaté silikáty typu 2:1, tato struktura je schematicky znázorněna na obrázku 8. V mezivrstvích jsou vyměnitelné kationty se svými hydratačními obaly, jež jsou tvořeny molekulární vodou. Významnou vlastností smektitů je velký měrný povrch v rozmezí 750 až 800 m²/g. Většina metod k jeho stanovení umožňuje pouze určení vnějšího povrchu. Metody jsou založeny na sorpci dusíku a vzácných plynů. Expandující smektity mají k dispozici i vnitřní povrch, jenž je asi čtyřikrát větší než povrch vnější. Z těchto důvodů vykazuje znatelně lepší sorpční vlastnosti než neexpandující [13, 16].

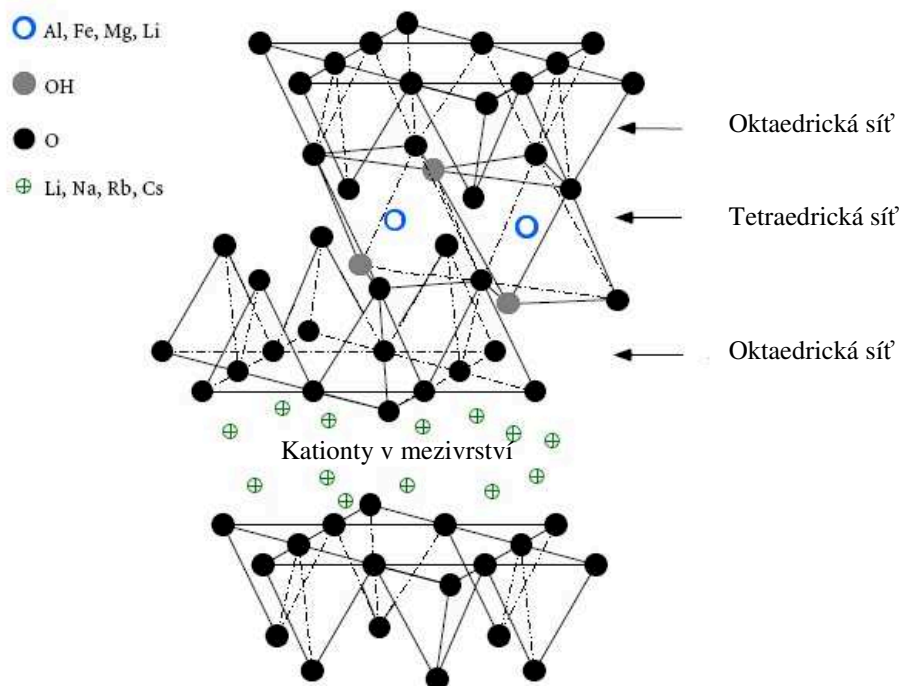


Obrázek 6. Jílový minerál stevensit [17].



Obrázek 7. Difrakční záznam přírodního stevensitu [18].

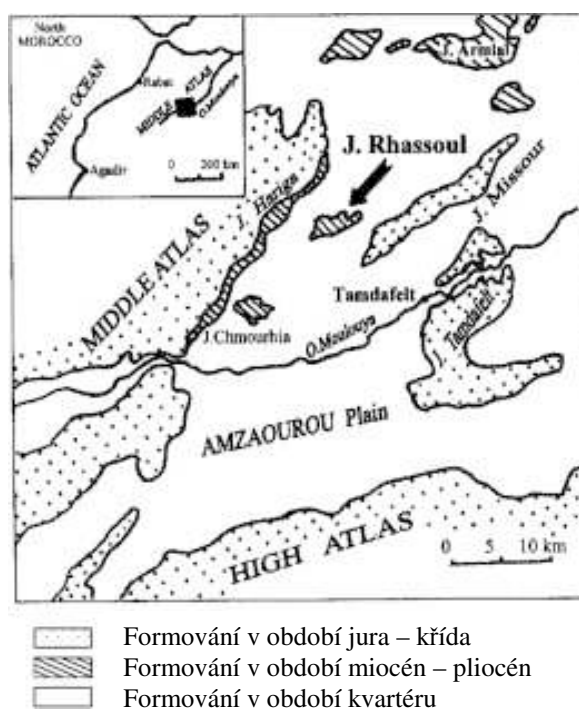
Stevensit obsahuje jako dominantní oktaedrický kationt Mg^{2+} s drobným podílem substituovaného Li^+ a neobsazených tetraedrů [15]. Mezi základní metody identifikace a charakterizace stevensitu patří rentgenová prášková difrakční analýza (viz obrázek 7), transmisní a skenovací elektronová mikroskopie a infračervená absorpční spektroskopie. Dioktaedrické smektity lze identifikovat dle hodnoty mezivrstevné vzdálenosti $d(0\ 6\ 0) = 0,150\text{ nm}$ a trioktaedrické smektity dle $d(0\ 6\ 0) = 0,152\text{ nm}$. Na^+ -smektity se vykazují mezivrstevnou vzdáleností $d(0\ 0\ 1) = 1,24\text{ nm}$ a Ca^{2+} -smektity se vyznačují hodnotou mezivrstev $d(0\ 0\ 1) = 1,50\text{ nm}$. Při identifikaci smektitů za pomoci glycerolu se využívá expanze mezivrstevného prostoru na hodnotu $d(0\ 0\ 1) = 1,77\text{ nm}$ [13, 16].



Obrázek 8. Schéma struktury vrstevnatého silikátu typu 2:1 [19].

Stevensit znázorněný na obrázku 6 je jílový minerál patřící do skupiny smektitů, který se vyznačuje růžovým, hnědožlutým či jantarovým zbarvením. Vyskytuje se v dutinách čediče vytvořeného v pozdní fázi hydrotermální výměny pectolitů. Chemické složení stevensitu lze zapsat mimo jiné v podobě vzorce jako $(\text{Ca}_2)_{0,3} \text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Tvrdost tohoto minerálu dosahuje hodnoty 2,5 na Mohsově stupnici tvrdosti. Hustota tohoto minerálu se pohybuje v rozmezí od 2,15 - 2,56. Stevensit je tvořen jednoklonnou krystalickou soustavou. Zajímavostí tohoto minerálu je, že byl potvrzen jeho výskyt na Marsu [19, 20].

V této práci byl použit jeden z druhů stevensitů, konkrétně Marocký stevensit, který se nazývá také ghassoul (rhassoul) podle jeho naleziště Jebel Ghassoul v Maroku viz obrázek 9 [18]. Jelikož byl při experimentech použit pouze tento jeden konkrétní typ, bude pro jednoduchost v textu uváděn pouze jako stevensit.



Obrázek 9: Naleziště stevensitu ghassoul – Jebel Ghassoul, Maroko [18].

II. 2.5. Kaolinit a stevensit jako matrice pro ukotvení nanočástic oxidu zinečnatého

Díky svému velkému specifickému povrchu jsou jílové minerály ideální matrice pro ukotvení nanočástic přechodných kovů i organických sloučenin. Velmi důležité vlastnosti pro využití ve všech aplikacích je velikost povrchu (až několik set m^2/g), složení, čistota a iontová výměnná kapacita. Tloušťka vrstev jílových minerálů se pohybuje okolo 1 nm.

Ačkoli vrstvy vykazují jistý stupeň flexibility, jsou jinak pevné a nepoddajné. V článku [21] se odkazuje na to, že fotokatalytický efekt se zvyšuje s rostoucím procentuálním obsahem nanočástic oxidu titaničitého na povrchu stevensitu. Testování fotodegradace bylo provedeno pomocí modelového barviva Acid Oranž 10 (Oranž G) ve vodném roztoku. V posledních letech byla studována řada kompozitních materiálů na bázi vrstevnatých silikátů (palygorskit, montmorillonit, bentonit) modifikovaných nanočásticemi ZnO, které vykazují fotokatalytické a antibakteriální účinky [12, 22 - 27].

Velkou výhodou technologie ukotvení nanočástice oxidu zinečnatého je, že eliminuje případná environmentální rizika, protože nanočástice ZnO jsou na jílové matrici pevně přichyceny. Fixací oxidu zinečnatého na povrchu kaolinitu se dají různými způsoby přípravy (hydrotermální syntézou, metodou sol-gel, koprecipitační metodou, termální dekompozicí prekurzoru, depozicí par, atd.) syntetizovat kompozity typu kaolinit/ZnO (KAZN) nebo stevensit/ZnO (SEZN). Nanočástice oxidu zinečnatého si při tom zachovávají své fotokatalytické vlastnosti, které jsou spojené s jejich nanorozměrem. Nosná složka (tzn. jílový minerál) může po kalcinaci navíc vykazovat latentně hydraulické vlastnosti při zachování fotodegradační schopnosti nanočástic ZnO.

Tyto kompozitní materiály mohou nacházet potenciální využití v mnoha průmyslových, biologických, farmaceutických a environmentálních aplikacích. Nanokompozity jsou syntetizovány z levných a snadno dostupných vstupních surovin. Jejich příprava není omezena pouze na malá (laboratorní) množství, ale lze je také vyrábět průmyslově.

-
- [11] BACCOUR, H., M. MEDHIOUB, F. JAMOUSSE, T. MHIRI a A. DAOUD. Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. *Materials Characterization*. 2008, **59**(11): 1613-1622. DOI: 10.1016/j.matchar.2008.02.008. ISSN 10445803. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580308000685>
- [12] KHAORAPAPONG, N., N. KHUMCHOO a M. OGAWA. 2011. Preparation of zinc oxide-montmorillonite hybrids. *Materials Letters*. **65**(4): 657-660. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.11.052. ISSN 0167577x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X10010232>
- [13] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Vydání první. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.

- [14] Kaolinite. 2001-. *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Kaolinite#/media/File:KaoliniteUSGOV.jpg>
- [15] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K. *Příprava a vlastnosti nanočástic oxidu přechodných kovů na kaolinitové matrici*. Ostrava, 2011. Disertační práce. VŠB - Technická universita Ostrava. Vedoucí práce P. Čapková.
- [16] WEISS, Z., M. KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5
- [17] Stevensit. 2010. *Mineralienatlas - Fossilienatlas*. Dostupné z: <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Stevensit>
- [18] BENHAMMOU, A., A. YAACOUBI, L. NIBOU a B. TANOUTI. 2005. Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. **282**(2): 320-326. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.168. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970400918X>.
- [19] RAMASESHAN, R. MMT. *Ramaseshan Rajagopalan*. 2015, Dostupné z: <http://ramaseshan.com/MMT.php>.
- [20] Stevensite. 2001. *Handbook of Mineralogy*. Dostupné z: <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/stevensite.pdf>
- [21] Is this proof that life once flourished on Mars? Clay-like mineral found on the red planet can be created by microbes. *MailOnline*. 2014, Dostupné z: <http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-2635008/Is-proof-life-flourished-Mars-Clay-like-mineral-red-planet-created-microbes.html>
- [22] BOUNA, L., B. RHOUTA, F. MAURY, A. JADA, F. SENOCQ a M.-C. LAFONT. Photocatalytic activity of TiO₂/stevensite nanocomposites for the removal of Orange G from aqueous solutions. *Clay Minerals*. 2014, **49**(3): 417-428. DOI: 10.1180/claymin.2014.049.3.05. ISSN 00098558. Dostupné také z: <http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article>
- [23] HUO, C., a H. YANG. 2010. Synthesis and characterization of ZnO/palygorskite. *Applied Clay Science*. **50**(3): 362-366. DOI: 10.1016/j.clay.2010.08.028. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131710002681>
- [24] MA, Y., B. YANG a L. XIE. 2010. Adsorptive property of Cu²⁺-ZnO/cetylpyridinium-montmorillonite complexes for pathogenic bacterium in vitro. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **79**(2): 390-396. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.05.001. ISSN 09277765. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927776510002407>

- [25] FATIMAH, I., S. WANG a D. WULANDARI. 2011. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*. **53**(4): 553-560. DOI: 10.1016/j.clay.2011.05.001. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131711001694>
- [26] HUO, C., Z. YOU, Z. S. LUAN a W. LI. Zinc Oxide – Montmorillonite Hybrid Influences Diarrhea, Intestinal Mucosal Integrity, and Digestive Enzyme Activity in Weaned Pigs. *Biological Trace Element Research*. 2012, **149**(2): 190-196. DOI: 10.1007/s12011-012-9422-9. ISSN 0163-4984. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s12011-012-9422-9>
- [27] MESHAM, S., Rohan L., S. GHODKE, S. NIGAM, S. SONAWANE a R. CHIKATE. 2011. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*. **172**(2-3): 1008-1015. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.015. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711008424>

III. Praktická část

III. 1. Přístrojové vybavení a použité metody charakterizace připravených nanokompozitů

III. 1. 1. Úvod

V této kapitole diplomové práce jsou popsány metody charakterizace syntetizovaných fotokatalyzátorů, a to jak z hlediska jejich chemického složení, tak i vlastností a struktury. Obsah ZnO v připravených vzorcích byl určen pomocí titrace. Rentgenová prášková difrakční analýza sloužila ke stanovení struktury a fázového složení. K určení morfologie povrchu nanokompozitů byla použita skenovací elektronová mikroskopie a transmisní elektronová mikroskopie. Dále byly měřeny difúzně reflektanční spektra a infračervená spektra.

Pro kvalitativní posouzení připravených kompozitů a jejich vzájemné porovnání byly nezbytné standardní metody testování fotoaktivity těchto práškových fotokatalyzátorů. Z tohoto důvodu byla u všech syntetizovaných vzorků měřena fotokatalytická aktivita vůči barvivu AO7 (Acid Oranž 7). Úbytek koncentrace barviva byl vyhodnocen spektrofotometricky.

III. 1. 2. Stanovení výsledného obsahu ZnO titračně

Vzorek ke stanovení obsahu oxidu zinečnatého bylo nejprve nutno důkladně promíchat, dále odpipetovat určité množství filtrátu do Erlenmayerovy baňky. Následuje chelatometrická titrace, která se provádí při stanoveném pH roztoku. Stabilitu pH zajišťují tzv. pufrý (tlumivé roztoky), jež udržují kyselost titrovaného roztoku v průběhu titrace na dané hodnotě. Následně bylo dodáno stanovené množství Schwarzenbachova tlumivého pufru (roztok ekvimolární směsi chloridu amonného a amoniaku ve vodě). Pomocí indikátoru eriochromové černi T byla stanovena vizuální indikace bodu ekvivalence. V dalším kroku bylo okamžitě titrováno roztokem Chelatonu III do vínového zbarvení, které je stále pouze po dobu 5ti minut. Obrázek 10 zachycuje barevné změny, které nastanou v průběhu titračního stanovení výsledného obsahu oxidu zinečnatého. Tabulka 9 znázorňuje hodnoty chelatometrického stanovení výsledného stanovení obsahu ZnO.



Obrázek 10. Změna barvy při titračním stanovení obsahu ZnO v kompozitech [1].

III. 1. 3. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie byly vyhotoveny pomocí přístroje Hitachi SU6600 (Hitachi Ltd., Japan) s urychlovacím napětím 5 kV a SEM PhilipsXL30 (PHILIPS) prostřednictvím detektoru sekundárních elektronů. [2].

III. 1. 4. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Snímky z transmisní elektronové mikroskopie byly pořízeny přístrojem JEOL 2010HC (JEOL Ltd., Japan) s urychlovacím napětím 160 kV [2].

III. 1. 5. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Práškové difrakční záznamy připravených kompozitů byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS). Tento přístroj je osazen generátorem Krystalloflex K780 a pozičně citlivým detektorem Vantec. Kobaltová lampa CoK_α ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$) byla použita jako zdroj rentgenového záření. V průběhu měření byl vzorek rotován za účelem eliminace přednostní orientace krystalu. Pro identifikaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004 (International Centre for Diffraction Data), obsahující 163 835 fází [28].

III. 1. 6. UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie (DRS)

UV-VIS DRS byla použita pro kvalitativní popis posunu zakázaného pásu v závislosti na množství zinku v kompozitu. Pomocí UV-VIS DRS byly měřeny práškové vzorky v 5,0 mm křemenné kyvetě. Byl použit spektrofotometr CINTRA 303 (GBC Scientific Equipment) vybavený reflektanční sférou (viz Obrázek 11). Získané hodnoty reflektance byly transformovány do Kubelka-Munk koordinát (KM), a poté vyneseny do grafu, který vede k relaci $(KM \times hf)^{1/2} = f(hf)$ dle Tauc [29, 30].



Obrázek 11. DRS reflektanční koule.

III. 1. 7. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

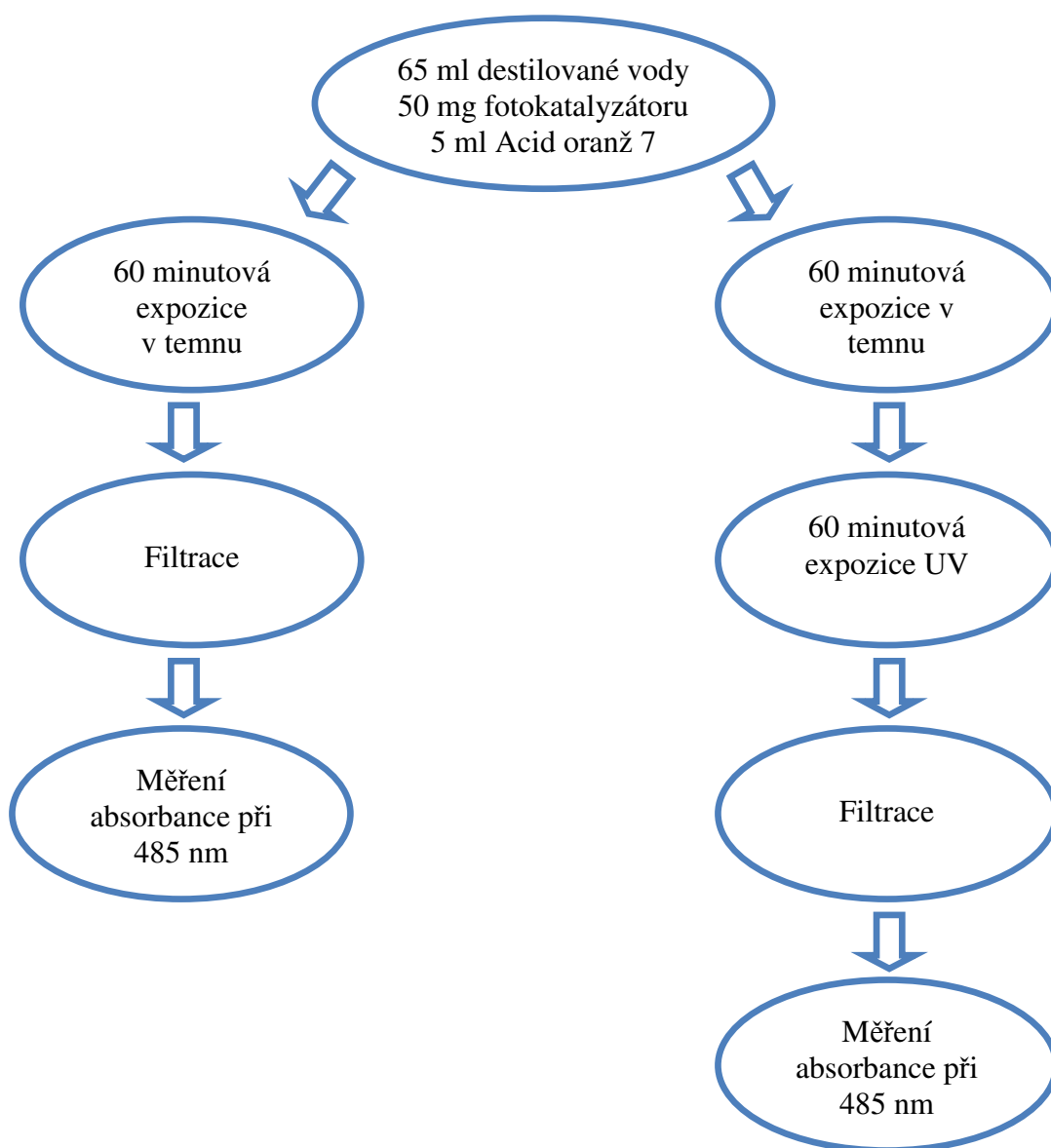
FTIR spektra byla měřena v rozmezí 400 až 4 000 cm^{-1} . Vzorky byly měřeny technikou ATR s diamantovým krystalem pomocí přístroje FTIR spectrometer Nicolet 6700 (ThermoNicolet, USA).

III. 1. 8. Molekulární modelování

Geometrická optimalizace modelů nanokompozitů KAZN a výpočty adhezní energie byly provedeny pomocí Materials Studio/Forcite module za použití Universal force field. Pro geometrickou optimalizaci byl použit chytrý algoritmus s 50 000 iteracemi. Pro nevazebné příspěvky byla použita sumace založená na atomech (jako Coulombické a van der Waalsovy energie). Náboje byly spočítány metodou QEq (charge equilibration).

III. 1. 9. Metoda pro stanovení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů

Fotokatalytická aktivita byla stanovena s použitím organického barviva Acid Oranž 7 (AO7, Oranž II). Oranž II poskytuje velice objektivní informace o fotokatalytickém rozkladu, protože je poměrně stabilní. AO7 má maximální absorpenci při 485 nm, která odpovídá dvojné vazbě mezi dusíky v azoskupině. Při fotodegradaci je tato vazba štěpena jako první [31]. Absorbance meziproduktů degradace Acid Oranž 7 při vlnové délce 485 nm je minimální, toto v kombinaci s předchozími vlastnostmi umožňuje přímé měření koncentrace Oranže II pomocí VIS spektrofotometrie. Obrázek 12 znázorňuje schematický postup metody pro určení výsledné fotokatalytické aktivity připravených kompozitů.



Obrázek 12. Schéma metody pro určení výsledné fotokatalytické aktivity [1].

-
- [1] FOLDYNA, V. *Hydrotermální syntéza a charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.
- [2] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., J. TOKARSKÝ a P. PEIKERTOVÁ. 2015. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. **162**: 392-400. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.018. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314004263>
- [28] Centrum nanotechnologií: Přístrojové vybavení Centra nanotechnologií. VŠB - Technická univerzita Ostrava. 2015, Dostupné také z: <http://www.vsb.cz/9360/cs/okruhy/pristrojove-vybaveni/>
- [29] TAUC, J., R. GRIGOROVICI a A. VANCU. 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi (b)*. **15**(2): 627-637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224. ISSN 03701972. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>
- [30] KOČÍ, K., K. MATĚJŮ, L. OBALOVÁ, S. KREJČÍKOVÁ, Z. LACNÝ, D. PLACHÁ, L. ČAPEK, A. HOSPODKOVÁ a O. ŠOLCOVÁ. 2010. Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. **96**(3-4): 239-244. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.02.030. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731000086X>
- [31] SAKKAS, V. A., I. M. ARABATZIS, I. K. KONSTANTINOOU, A.D. DIMOU, T. A. ALBANIS a P. FALARAS. 2004. Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **49**(3): 195-205 DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.12.008. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337303005782>

III. Praktická část

III. 2. Doplnění fyzikálně-chemických metod studia nanokompozitů kaolinit/ZnO

III. 2. 1. Úvod

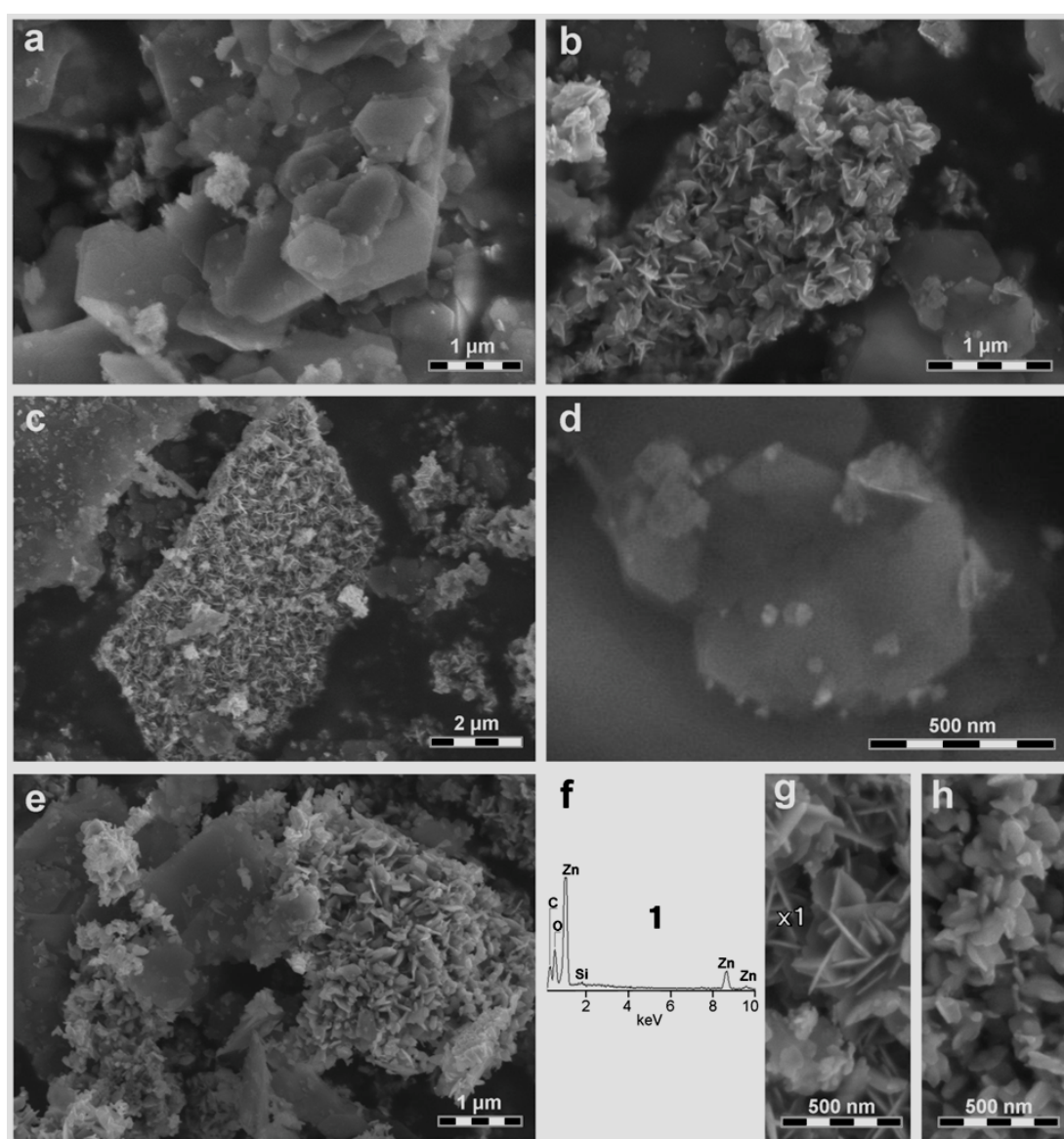
V této kapitole jsou popsány metody studia nanomateriálů na bázi kaolinit/ZnO doplňující experimentální část bakalářské práce [1]. V rámci bakalářské práce byly připraveny vzorky kaolinitu/ZnO (KAZNXY), kde *X* značí teplotu (sušení či kalcinace) a *Y* představuje hmotnostní procentuální obsah oxidu zinečnatého v nanokompozitu. Nejprve byla optimalizována metoda přípravy nanokompozitů KAZN. Bylo syntetizováno celkem 14 nových fotokatalyzátorů. Vzorky byly charakterizovány pomocí metod: rentgenová fluorescenční spektrofotometrie, skenovací elektronová mikroskopie, rentgenová prášková difrakční analýza a fotoluminiscenční spektroskopie. Tyto fyzikálně-chemické metody studia poskytly důležité informace o struktuře a vlastnostech připravených materiálů. Rentgenová prášková difrakční analýza prokázala, že nanočástice nevstupují do mezivrství kaolinitové matrice a průměrná velikost krystalitu je 46 nm (viz tabulka 2). Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu prokázaly vyšší pokrytí matrice u kompozitů s 30 a 50 hm. % obsahem ZnO než v případě vzorku s 10 % obsahem oxidu zinečnatého. Fotoluminiscenční spektra odhalily přítomnost kyslíkových vakancí a poruchy ve struktuře kalcinovaného kompozitu. Experimentálně bylo zjištěno, že nejvyšších fotodegradačních účinků dosahoval kompozit s 50 hm. % oxidu zinečnatého, který byl kalcinovaný na teplotu 600 °C po dobu jedné hodiny (KAZN65).

Dále byly provedeny testy vyluhovatelnosti, jež prokázaly, že nanočástice jsou pevně ukotveny na kaolinitové matici. Sušený kompozit s 50 hm. % ZnO byl testován na kmeni enterotoxické bakterie *Escherichia coli* a prokázal své antibakteriální účinky.

III. 2. 2. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

V diplomové práci byly doplněny detailnější snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu a byla provedena metoda energiově disperzní spektrometrie. Pomocí skenovací elektronové mikroskopie lze pozorovat povrch připravených vzorků - v tomto případě pokrytí kaolinitové matrice nanočásticemi oxidu zinečnatého. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny pomocí přístroje Hitachi SU6600 (Hitachi Ltd., Japan) s urychlovacím napětím 5 kV. Obrázek 13 zachycuje snímky

nanočástic ZnO na kaolinitové matrici a energiově disperzní spektrum (EDS) kompozitu KAZN15 [2]. Pomocí energiově disperzní spektrometrie byla potvrzena přítomnost zinku (obrázek 13f). Tvar nanočástic oxidu zinečnatého je velmi podobný krystalům sádrovce (také nazývané „pouštní růže“). Obdobné výsledky byly publikovány v práci Xu et al. [10], kde byl použit stejný prekursor (ZnCl_2) jako při syntéze kompozitů kaolinit/ZnO. Na obrázku 13a můžeme vidět, že v případě kompozitu KAZN11 je povrch kaolinitové matrice jen nepatrně pokryt nanočásticemi oxidu zinečnatého. Obrázek 13b i 13c ukazuje, že zvýšením hmotnostního procentuálního obsahu ZnO dochází k tvorbě větších částic. Z těchto obrázků je rovněž patrné, že nanočástice oxidu zinečnatého pokrývají kaolinitovou matrici souvislou vrstvou [2].

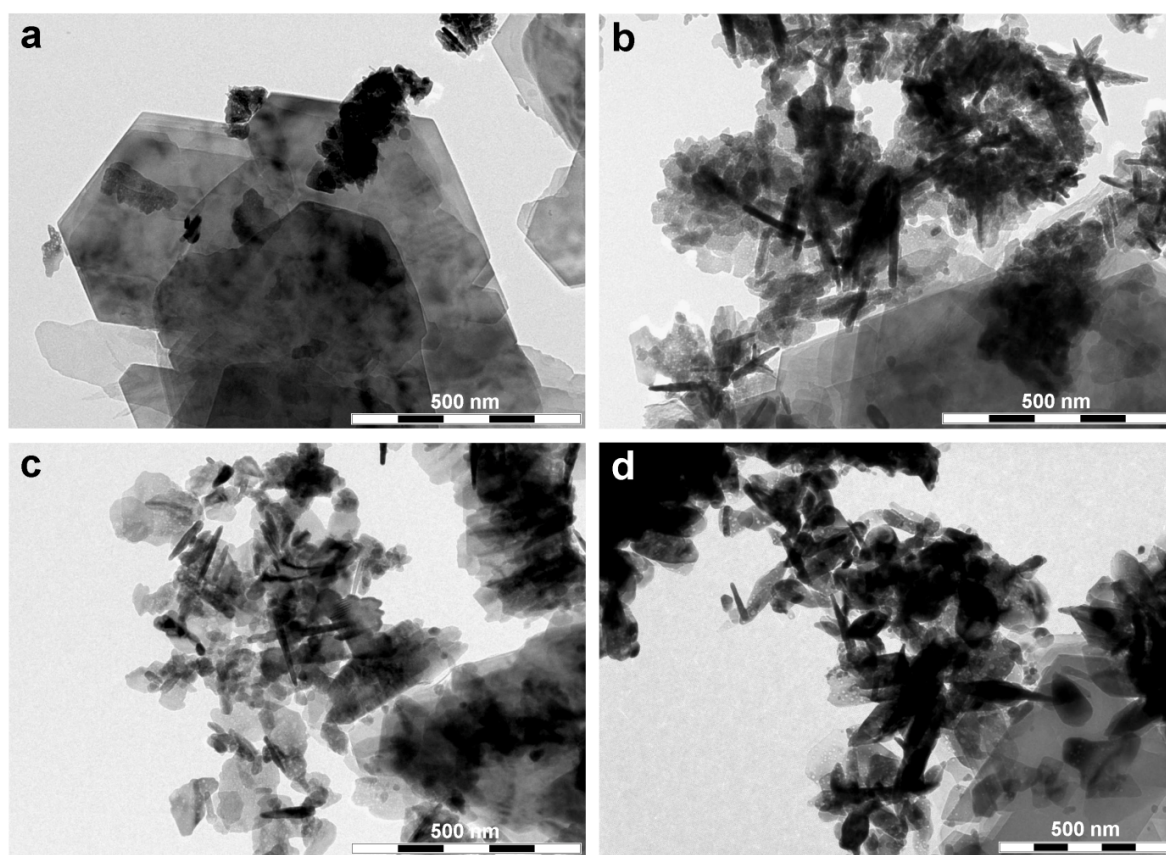


Obrázek 13. SEM pro vzorky KAZN11 (a), KAZN13 (b, d), KAZN15 (c, g), KAZN65 (e, h) a EDS získané ze vzorku KAZN15 (f) [13].

Kromě těchto větších nanočástic oxidu zinečnatého lze na vzorcích pozorovat také menší nanočástice na hranách kaolinitové matrice, které jsou viditelné na obrázku 13d. Obrázek 13e znázorňuje, že při kalcinaci na teplotu 600 °C nedochází k narušení kontinuální vrstvy nanočástic ZnO. U kalcinovaného vzorku můžeme pozorovat širší plátky ZnO, než v případě sušených materiálů. Porovnání sušeného a kalcinovaného vzorku lze pozorovat na obrázcích 13g a 13h [2].

III. 2. 3. Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

Transmisní elektronová mikroskopie byla použita pro zkoumání vnitřní struktury nanočástic ZnO (Obrázek 14). Snímky vznikly na základě pozorování pomocí přístroje JEOL 2010HC (JEOL Ltd., Japan) s urychlovacím napětím 160 kV [2].



Obrázek 14. TEM pro vzorky KAZN11 (a), KAZN13 (b), KAZN15 (c), KAZN65 (d) [2].

Obrázek 14a zachycuje vzorek KAZN11, který obsahuje pouze několik malých nanočástic s nerozeznatelnou strukturou. U kompozitů KAZN13 a KAZN15 jsou nanočástice oxidu zinečnatého tvořeny klastry krystalitů, jež mají formu menších či větších plátek. Velikosti nanočástic pozorované z obrázku 14 odpovídají velikosti krystalitů (viz tabulka 2), které byly publikovány v bakalářské práci [1]. Snímky z TEM také potvrdily větší tloušťku krystalitů u kalcinovaného kompozitu KAZN65, než v případě sušeného vzorku (porovnání obrázku 14b a 14c s 14d) [2].

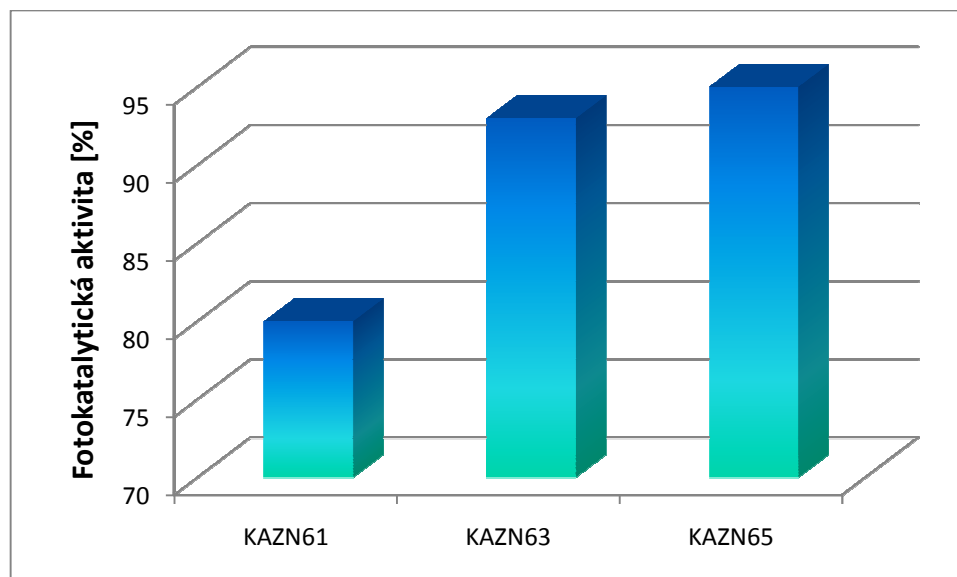
Tabulka 2. Velikost krystalitu (Lc) pro připravené kompozity [1].

Vzorek	Velikost krystalitu [nm]
KAZN11	14,8
KAZN13	27,1
KAZN15	30,5
KAZN65	45,1

Velikosti krystalitu (Lc) byly stanoveny dle Scherrerovy rovnice [32].

III. 2. 4. Fotokatalytická aktivita (FA)

V bakalářské práci byla vytvořena kalcinační řada pro kompozit KAZN15 (s 50 hm. % ZnO) od teploty 200 °C až po teplotu 1000 °C. Kalcinace probíhala vždy jednu hodinu pro požadovanou teplotu. Nejvyšší hodnotu fotokatalytické aktivity vykazoval kompozit kalcinovaný na teplotu 600 °C po dobu jedné hodiny (KAZN65). Z tohoto důvodu bylo provedeno další testování fotokatalytické aktivity i pro zbylé dva kompozity (10 a 30 hm. % ZnO), kalcinované na teplotu 600 °C po dobu 1 h (KAZN61, KAZN63). Výsledky jsou znázorněny na obrázku 15. Detailnější popis metody stanovení výsledné FA je uveden v kapitole III. 1. 9. [1].

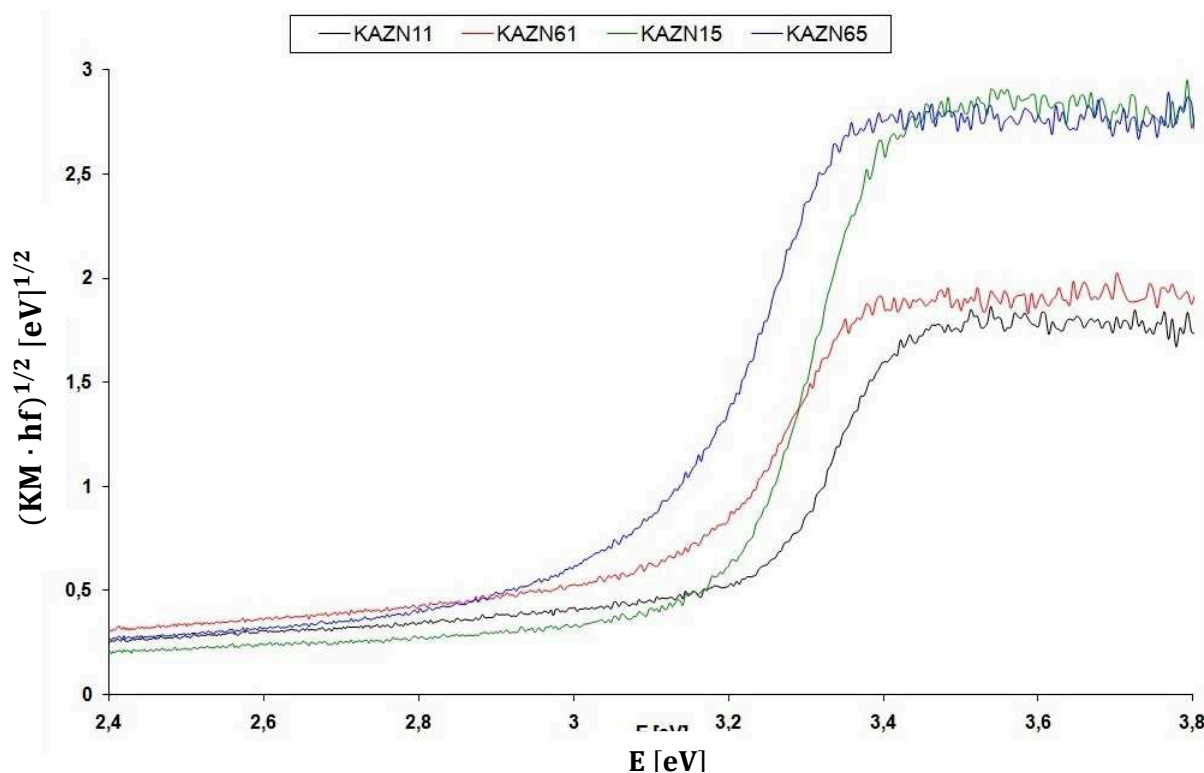


Obrázek 15. Fotokatalytické aktivity kompozitů KAZN61, KAZN63, KAZN65.

Z obrázku 15 je patrné, že nejvyšší fotokatalytickou aktivitu vykazoval kompozit KAZN65, který degradoval 95 % modelového barviva A07 (Acid Oranž 7). V případě vzorku KAZN63 dosahovala FA jen nepatrně nižší hodnoty 93 %. Nejnižší fotokatalytická aktivita byla stanovena pro materiál KAZN61, činila pouze 80%. Tato snížená hodnota byla patrně způsobena nižším pokrytím kaolinitové matrice nanočásticemi oxidu zinečnatého, jak ukázaly snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu.

III. 2. 5. UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie (DRS)

UV-VIS DRS byla použita pro kvalitativní popis posunu zakázaného pásu v závislosti na množství oxidu zinečnatého v kompozitu. Na obrázku 16 jsou zobrazeny spektra KAZN11, KAZN61, KAZN15 a KAZN65, to znamená kompozity s nejnižším a nejvyšším obsahem oxidu zinečnatého [2]. Získané hodnoty reflektance byly transformovány do Kubelka-Munk koordinát (KM), a poté vyneseny do grafu, který vede k relaci $(KM \times hf)^{1/2} = f(hf)$ dle Taucze [29, 30].



Obrázek 16. DRS spektra KAZN11, KAZN61, KAZN15 a KAZN65.

Jak lze vidět z obrázku 16, obsah oxidu zinečnatého u vzorků KAZN výrazně neovlivní velikost zakázaného pásu. Kalcinací ovšem dochází k výraznému posunu hodnot energií zakázaného pásu směrem do viditelné oblasti, tzn. k vyšším hodnotám vlnových délek, k nižším energiím. Hodnoty E_g (viz tabulka 3) jsou ve shodě s výslednou fotokatalytickou aktivitou. Nejnižší hodnota E_g (3,07 eV) byla stanovena pro kompozit KAZN65, který zároveň vykazoval nejvyšší fotokatalytickou aktivitu [2].

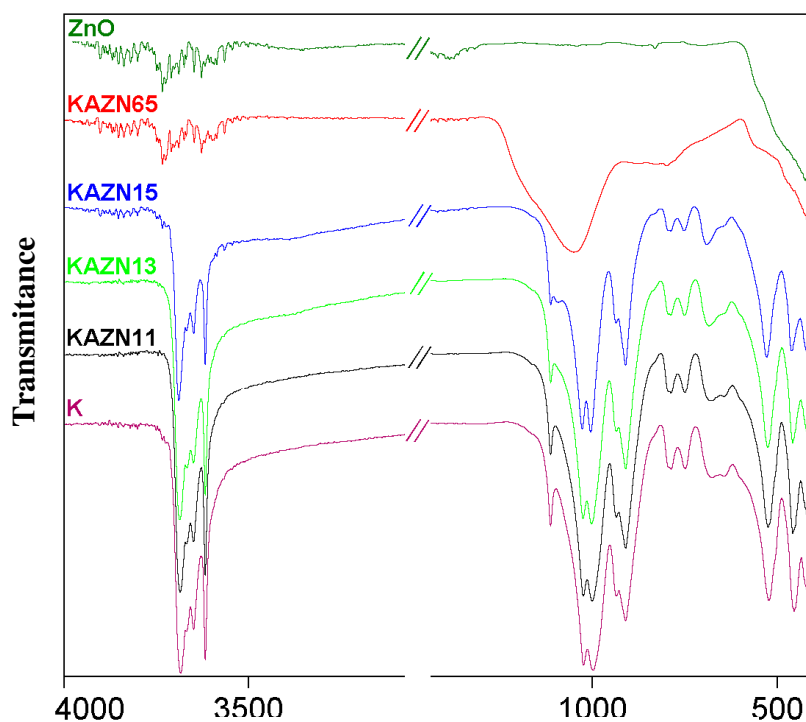
Tabulka 3. Výsledné hodnoty energií zakázaného pásu [2]

Vzorek	E_g [eV]
KAZN11	3,19
KAZN61	3,09
KAZN15	3,18
KAZN65	3,07

III. 2. 6. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

FTIR spektra byla měřena v rozmezí 400 až 4000 cm^{-1} , s cílem zjistit změny ve struktuře kaolinitu. Infračervené spektrum ZnO je zachyceno na obrázku 17 s charakteristickou vibrační pásů Zn-O okolo 420 cm^{-1} . Tyto vibrace nebyly pozorovatelné v případě vzorků kaolinit/ZnO v důsledku překrytí s absorpčními pásy kaolinitu. Na obrázku 17 je dále vyobrazeno charakteristické spektrum kaolinitu. Pásky s vysokým vlnočtem (3668, 3650 a 3618 cm^{-1}) jsou typické pro vazbu Al-OH. Pásky s nižším vlnočtem odpovídají: Si-O (1135, 787, 643 a 456 cm^{-1}), Si-O-Al (999, 749, 679 a 522 cm^{-1}), Al-OH (936 a 911 cm^{-1}) a Si-O-Si (1024 cm^{-1}). Spektra vzorků KAZN11, KAZN13 a KAZN15 se liší ve vlnočtech Si-O-Al a Si-O-Si vazeb, jež jsou posunuty k vyšším hodnotám podle příslušného obsahu ZnO v kompozitech. Tento posun je způsoben změnou charakteru vazebného úhlu. Můžeme pozorovat, že s rostoucím obsahem oxidu zinečnatého se snižuje intenzita charakteristických pásů kaolinitu [2].

Spektrum kalcinovaného vzorku KAZN65 vykazuje typické spektrum metakaolinitu, jež je charakterizováno vymizením O-H vazeb u vyšších vlnočtů (dehydroxylace). V důsledku procesu dehydroxylace dochází ke změně oktaedrické koordinace Al^{+3} iontů na tetraedrické uspořádání [2].



Obrázek 17. FTIR spektra kaolinitu (K), nanočástic ZnO a nanokompozitů KAZN [2].

III. 2. 7. Molekulární modelování

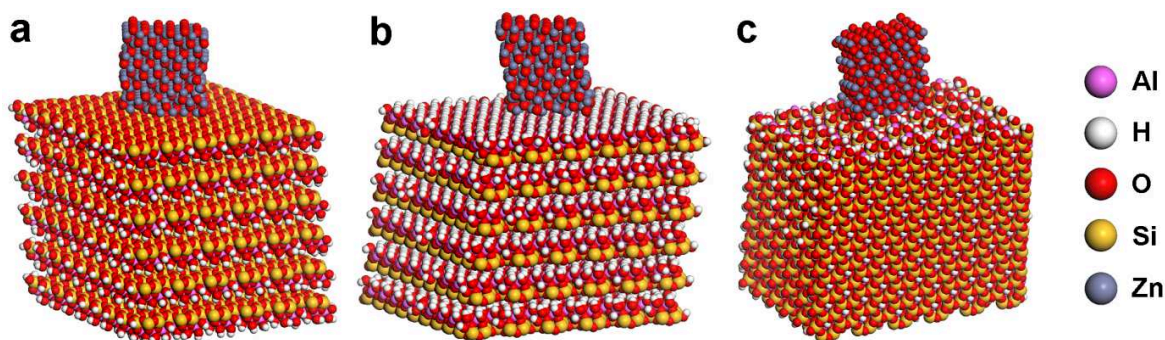
Molekulární modelování umožňuje zodpovědět, jakou rovinou budou nanočástice oxidu zinečnatého přednostně přiléhat k jílové matici. Molekulární modelování s použitím empirických silových polí, jež jsou součástí Materials Studio, bylo použito ke studiu kompozitů KAZN a adhezních sil mezi nanočásticemi a kaolinitovou maticí. Struktura reálného kaolinitu byla aproximována na $(\text{Al}_8)(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_{16}$. Model kaolinitové matrice byl založen na neperiodické superstruktuře obsahující šest vrstev, což lze vidět na obrázku 18. Celková krystalochemická formule je $(\text{Al}_{1254})(\text{Si}_{1296})\text{O}_{3156}(\text{OH}_{2640})$, velikost této struktury je $5,1 \text{ nm} \times 4,4 \text{ nm}$ s tloušťkou $4,1 \text{ nm}$. Mezivrstevná vzdálenost $0,74 \text{ nm}$ odpovídá reálné struktuře kaolinitu. U této struktury není substituován žádný tetraedický kationt a totální náboj -6 elektronů, ten vyplývá z nestechiometrického uspořádání na hranách. Metoda QEq (charge equilibration) byla použita pro výpočet nábojů atomů kaolinitu a nanočástic ZnO [2].

Bylo vytvořeno šest typů nanočástic ZnO s krystalografickou orientací (101), (100), (101) o dvou velikostech: $\text{Zn}_{92}\text{O}_{89}$ a $\text{Zn}_{186}\text{O}_{183}$. Náboj každé nanočástice je $+6$ elektronů. Pro zajištění porovnatelnosti výsledků byla každá nanočástice připojena 20 atomy Zn ke struktuře kaolinitu. V důsledku rozdílné distribuce atomů v každé z rovin mají nanočástice odlišný povrch: $1,47 \text{ nm}^2$ (0 0 1), $2,03 \text{ nm}^2$ (1 0 0), $1,08 \text{ nm}^2$ (1 0 1) [2].

Počáteční modely byly připraveny kotvením nanočástic na tři možné typy kaolinitové matrice: tetraedrický povrch (bazální SiO, obrázek 18a), oktaedrický povrch (bazální OH, obrázek 18b) a hrana (obrázek 18c). Interakce mezi nanočásticemi ZnO a kaolinitovou maticí byly kvantifikovány pomocí adhezní energie na povrchovou plochu.

$$E_{ad} = \frac{(E_{tot,ZnO} + E_{tot,K}) - E_{tot}}{S}, \quad (3)$$

kde E_{tot} je celková energie nanokompozitu (nanočástice ZnO jsou ukotveny ke kaolinitové matici). $E_{tot,ZnO}$ je celková energie nanočástic ZnO a $E_{tot,K}$ je celková energie kaolinitové matrice. E_{ad} je nejvyšší hodnota nejsilnější adheze mezi nanočásticemi a maticí. Tyto energie se udávají v $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \text{Å}^{-2}$ a byly vypočteny v Materials Studio/Forcite module při použití univerzálního silového pole [2].



Obrázek 18. Optimalizované modely velkých nanočástic ZnO (0 0 1) ukotvené k tetraedrickému povrchu (a), oktaedrickému povrchu (b) a hraně (c) kaolinitové matrice [2].

Adhezní energie na plochu byly spočteny dle vzorce (3) a jsou shrnuty v tabulce 4. Z hodnot E_{ad} lze vyvodit dva závěry: 1) Zatímco malé nanočástice preferují hranu kaolinitu, pro větší nanočástice je to nejméně vhodná pozice a preferují povrchy (0 0 1). Tento výsledek je ve shodě s vizuálním pozorováním snímků ze SEM (obrázek 13d), kde se nacházejí pouze malé nanočástice na hranách kaolinitové matrice. 2) Nejpreferovanější rovina ZnO je (1 0 1). Nezávisle na velikosti nanočástic a umístění vykazovaly všechny modely ZnO (1 0 1) nejvyšší adhezní energii, pouze s jednou výjimkou pro E_{ad} ZnO roviny (0 0 1) v prvním řádku tabulky 4. Na základě těchto výsledků lze konstatovat, že nanočástice oxidu zinečnatého rostou přednostně na kaolinitové matici skrze rovinu (0 0 1) [2].

Tabulka 4. Adhezní energie na povrch mezi nanočásticemi ZnO a kaolinitovou maticí jsou shrnuty v závislosti na velikosti nanočástic, poloze, indexech ($h k l$)

Velikost nanočástic	Umístění	$E_{ad} \text{ (kJ mol}^{-1} \text{ Å}^{-2}\text{)}$		
		ZnO (0 0 1)	ZnO (1 0 0)	ZnO (1 0 1)
Zn ₉₂ O ₈₉	SiO povrch	140	71	140
	OH povrch	167	89	190
	Hrana	149	126	203
Zn ₁₈₆ O ₁₈₃	SiO povrch	154	206	336
	OH povrch	150	190	253
	Hrana	114	154	173

-
- [1] FOLDYNA, V. *Hydrotermální syntéza a charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.
- [2] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., J. TOKARSKÝ a P. PEIKERTOVÁ. 2015. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. **162**: 392-400. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.018. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314004263>
- [10] XU, Xiaoling, Hemiao PANG, Zuowan ZHOU, Ximei FAN, Shuchun HU a Yong WANG. Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism. *Advanced Powder Technology*. 2011, **22**(5): 634-638. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.017. ISSN 09218831. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883110001949>
- [29] TAUC, J., R. GRIGOROVICI a A. VANCU. 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi (b)*. **15**(2): 627-637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224. ISSN 03701972. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>
- [30] KOČÍ, K., K. MATĚJŮ, L. OBALOVÁ, S. KREJČÍKOVÁ, Z. LACNÝ, D. PLACHÁ, L. ČAPEK, A. HOSPODKOVÁ a O. ŠOLCOVÁ. 2010. Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. **96**(3-4): 239-244. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.02.030. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731000086X>
- [32] P. SCHERRER: Estimation of size and internal structure of colloidal particles by means of Roentgen rays, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen*. 1918, **2**, s. 96-100.

III. Praktická část

III. 3. Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic oxidu zinečnatého

III. 3. 1. Úvod

Práce popsaná v této kapitole byla zaměřena na optimalizaci laboratorního postupu přípravy nanočástic oxidu zinečnatého (ZnO), aby se co nejvíce snížila časová náročnost, s ohledem na maximální výtěžnost reakce a co možná nejvyšší fotokatalytickou aktivitu. Byly sledovány klíčové parametry hydrotermální reakce, tzn. přesné poměry prekurzorů, dobu homogenizace výchozích reaktantů, teplotu hydrolýzy, množství rozpouštědla a délka reakční doby.

III. 3. 2. Laboratorní postup přípravy nanočástic oxidu zinečnatého

Prvním krokem bylo samotné provedení optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnO. Pozornost byla věnována zejména prozkoumání vlivu klíčových parametrů hydrotermální syntézy příslušné zinečnaté soli s hydroxidem sodným.

V této části diplomové práce byly syntetizovány nanočástice oxidu zinečnatého ze čtyř prekurzorů: chlorid zinečnatý (firma Lach-Ner, s.r.o.), octan zinečnatý (firma Sigma-Aldrich, s.r.o.), síran zinečnatý (firma Sigma-Aldrich, s.r.o.) a dusičnan zinečnatý (firma Sigma-Aldrich, s.r.o.). Požadované množství příslušné zinečnaté soli bylo rozpuštěno ve stanoveném množství destilované vody (1 M roztok) při určité teplotě a smícháno s připraveným roztokem 5 M hydroxidu sodného (firma MACH CHEMIKÁLIE, s.r.o.), který byl připraven obdobným způsobem. Takto vzniklý roztok byl kontinuálně promícháván po dobu 30 minut při dané teplotě. Po 30 minutách byla zvýšená teplota reakce na 100°C s následnou nukleací částic po dobu 300 minut se stanoveným stupněm ředění. Po dobu hydrotermální syntézy byla v určitých intervalech doplňována destilovaná voda na původní hladinu. Po ukončení reakce byla suspenze několikrát dekantována a promývána, dokud nedosahovala konduktometrické vodivosti pod 100 $\mu\text{S/cm}$. Poté byly nanočástice sušeny při teplotě 105°C.

Výše uvedeným laboratorním postupem přípravy byly syntetizovány nanočástice oxidu zinečnatého, které jsou uvedeny v tabulce 5. Tyto nanočástice byly značeny ZnO1_Y, kde 1... udává teplotu sušení (nanočástice byly sušeny při teplotě 105°C) a Y... označuje zvolený prekursor (chlorid, octan, sulfid a dusičnan zinečnatý).

Tabulka 5. Seznam připravených nanočástic, jejich vodivost a prekursor, ze kterého byly syntetizovány

Vzorek	Vodivost [μS/cm]	Prekursor (Zn²⁺)
ZnO1_1	33,5	chlorid
ZnO1_2	35,4	octan
ZnO1_3	27,6	síran
ZnO1_4	28,7	dusičnan

III. 3. 3. Kalcinační procesy pro ZnO1_Y

Jelikož bylo v bakalářské práci zjištěno, že kompozity kaolinit/ZnO kalcinované při teplotě 600 °C vykazovaly nejvyšší fotokatalytickou aktivitu, byly nanočástice oxidu zinečnatého rovněž kalcinovány na teplotu 600 °C. Pro teplotní gradient před samotnou kalcinací byl pro dosažení požadované teploty zvolen čas 1 hodina 15 minut. Samotná kalcinace probíhala jednu hodinu. Kalcinačními procesy byly připraveny nanočástice oxidu zinečnatého s označením uvedeným v tabulce 6. Nanočástice byly značeny ZnO6_Y, kde 6...udává teplotu kalcinace (vzorky byly kalcinovány na teplotu 600 °C po dobu 1. hodiny) a Y... označuje zvolený prekursor pro syntézu (chlorid, octan, sulfid a dusičnan zinečnatý).

Při procesu kalcinace docházelo k hmotnostním úbytkům, které jsou přehledně zobrazeny v tabulce 6. Pro kalcinované i nekalcinované vzorky a jejich porovnání byly provedeny standartní metody testování fotoaktokatalytické aktivity (viz tabulka 6).

Tabulka 6. Seznam připravených kompozitů, jejich hmotnostní úbytek (při teplotě 600°C) a fotokatalytická aktivita (FA)

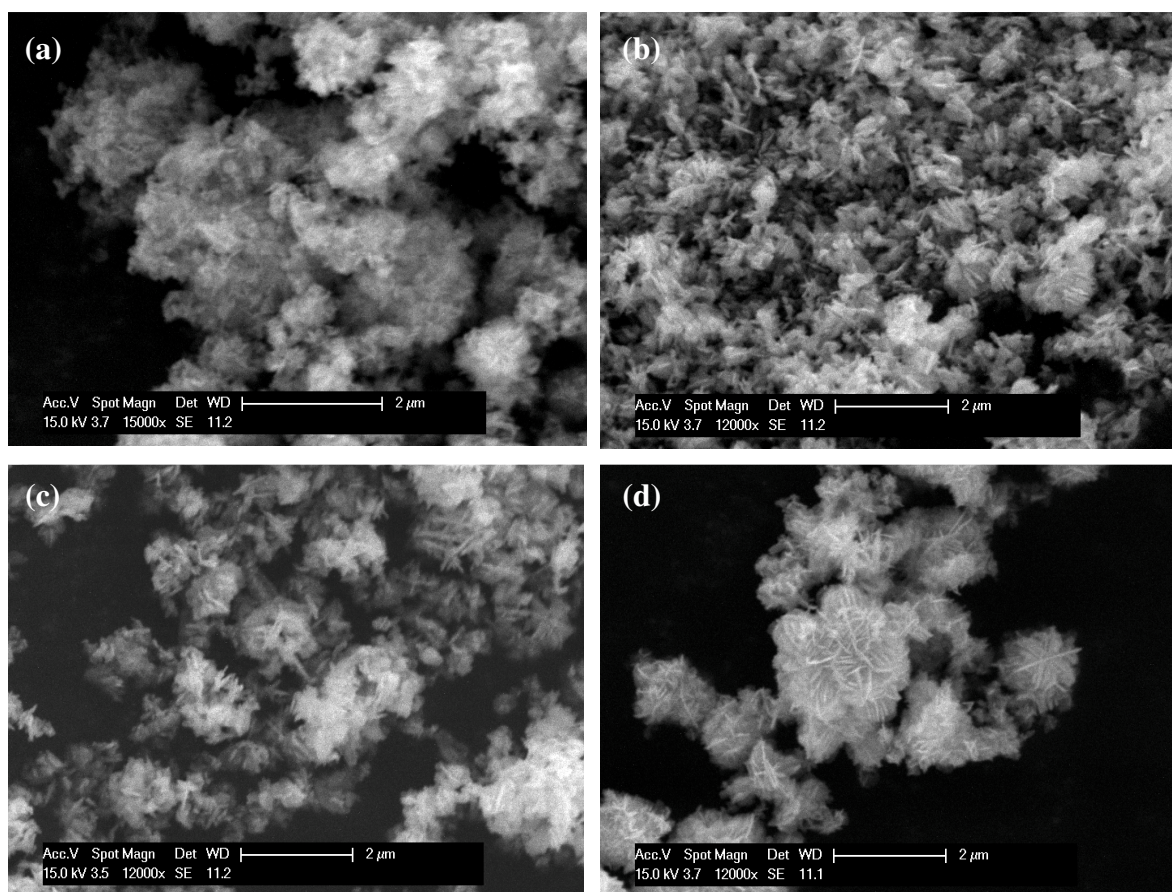
Vzorek	Hmotnostní úbytek [%]	Fotokatalytická aktivita [%]
ZnO1_1	-	56
ZnO1_2	-	75
ZnO1_3	-	75
ZnO1_4	-	75
ZnO6_1	3,0	60
ZnO6_2	1,6	73
ZnO6_3	1,7	72
ZnO6_4	2,5	74

III. Praktická část

III. 4. Charakterizace připravených nanočástic oxidu zinečnatého pomocí fyzikálně-chemických metod studia

III. 4. 1. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovacím elektronovým mikroskopem je možné pozorovat povrchy syntetizovaných nanočástic oxidu zinečnatého. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny pomocí přístroje SEM PhilipsXL30 (PHILIPS) prostřednictvím detektoru sekundárních elektronů. Na obrázku 19 jsou zachyceny snímky nanočástic ze čtyř různých prekurzorů (a) chlorid zinečnatý, (b) octan zinečnatý, (c) síran zinečnatý, (d) dusičnan zinečnatý.



Obrázek 19. SEM nanočástic oxidu zinečnatého (a) ZnO1_1, (b) ZnO1_2, (c) ZnO1_3 a (d) ZnO1_4.

Z obrázku 19 je patrné, že prekursor zvolený pro přípravu nanočástic oxidu zinečnatého nepatrně ovlivňuje morfologii výsledné nanostruktury. Tvar nanočástic oxidu zinečnatého je velmi podobný krystalům sádrovce (také nazývané „pouštní růže“). Zatímco nanočástice syntetizované z octanu zinečnatého jsou jemnější a nemají tendenci tvořit klastry, oproti tomu nanočástice ZnO připravené ze síranu a dusičnanu zinečnatého mají tendenci shlukovat se do větších sférických tvarů, o čemž také pojednává článek [10], který je detailněji zmíněn v kapitole II. 1. 4. Oxid zinečnatý jako fotokatalyzátor. Tento efekt je nejvýraznější při použití dusičnanu zinečnatého.

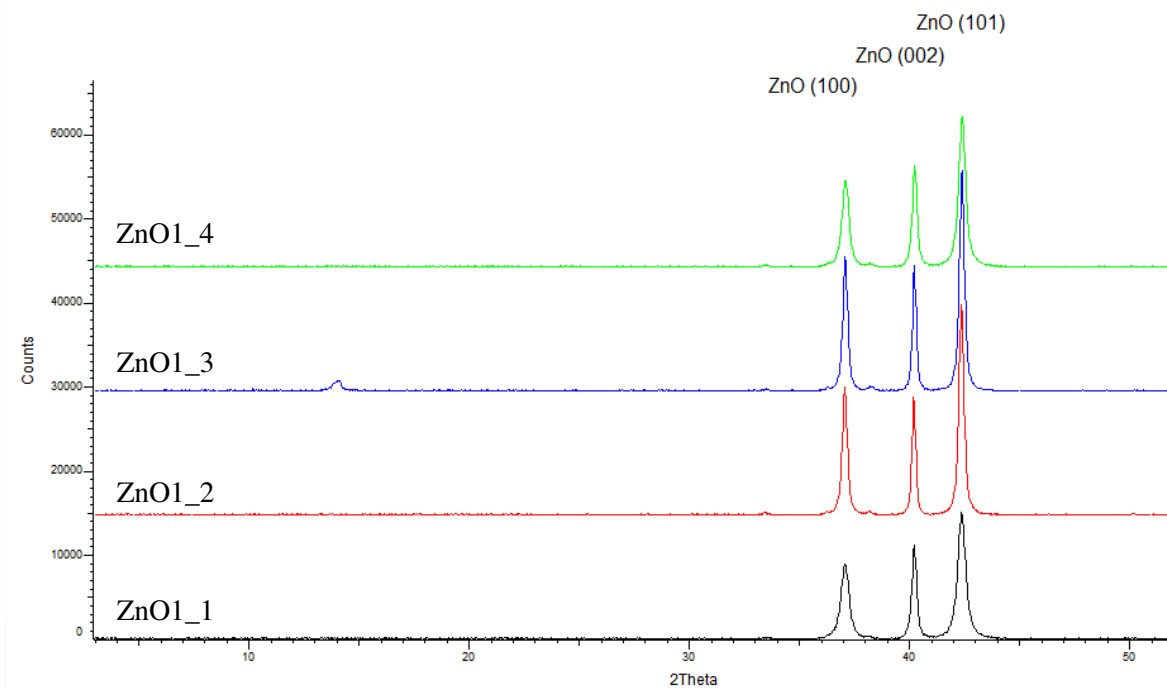
III. 4. 2. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Obrázky 20 a 21 zachycují práškové difrakční záznamy syntetizovaných nanočástic. Tyto záznamy byly pořízeny pomocí rentgenového práškového difraktometru Bruker D8 Advance. Pro charakterizaci přítomných fází byla použita databáze PDF-2 Release 2004. Rentgenová prášková difrakční analýza potvrdila přítomnost oxidu zinečnatého (ZnO, PDF číslo 70-2551).

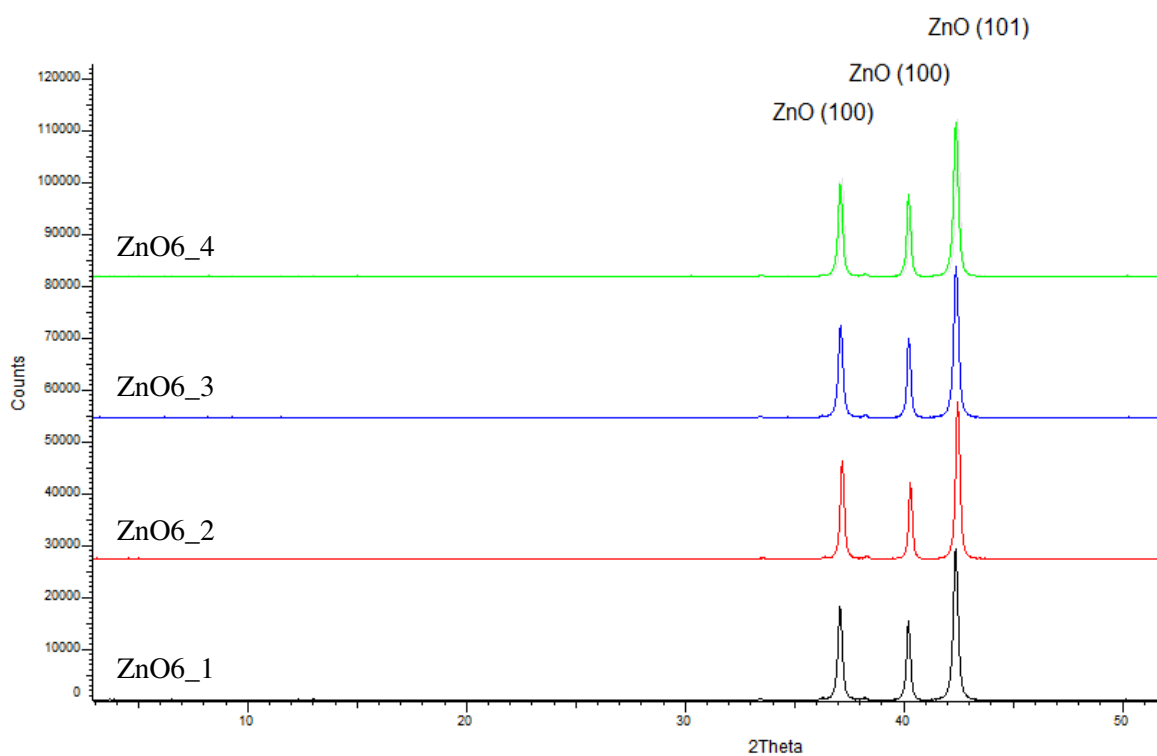
Tabulka 7. Velikost krystalitu (Lc) syntetizovaných nanočástic

Vzorek	Velikost krystalitu [nm]
ZnO1_1	26,7
ZnO1_2	40,9
ZnO1_3	41,9
ZnO1_4	30,7
ZnO6_1	44,2
ZnO6_2	47,5
ZnO6_3	42,7
ZnO6_4	43,3

Velikost krystalitu oxidu zinečnatého byla stanovena pomocí programu DIFFRAC.SUITE EVA z difrakční linie ZnO (1 0 1) v oblasti úhlu $2\theta = 41,057 - 43,500^\circ$. Vypočtené hodnoty velikosti krystalitu (Lc) ZnO jsou uvedeny v tabulce 7.



Obrázek 20. XRPD spektra sušených nanočástic oxidu zinečnatého.



Obrázek 21. XRPD spektra kalcinovaných nanočástic ZnO.

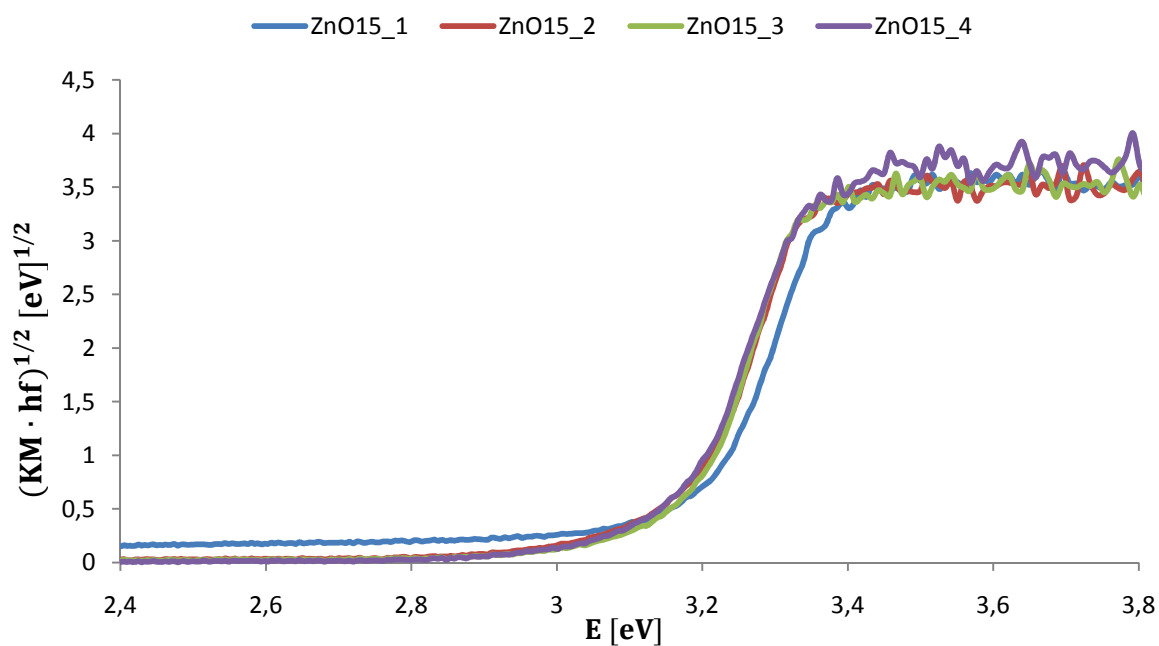
Z uvedených difrakčních záznamů (obrázek 20 a 21) je patrné, že u připravených nanočástic oxidu zinečnatého dochází vlivem jednohodinové kalcinace při teplotě 600 °C k zaostření a zvýšení intenzity píku ZnO, což je dáno rekrystalizací a růstem koherentně difraktujících domén oxidu zinečnatého. Toto zjištění lze potvrdit i na základě vypočtených hodnot velikosti krystalitu (L_c) uvedených v tabulce 7.

III. 4. 3. UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie (DRS)

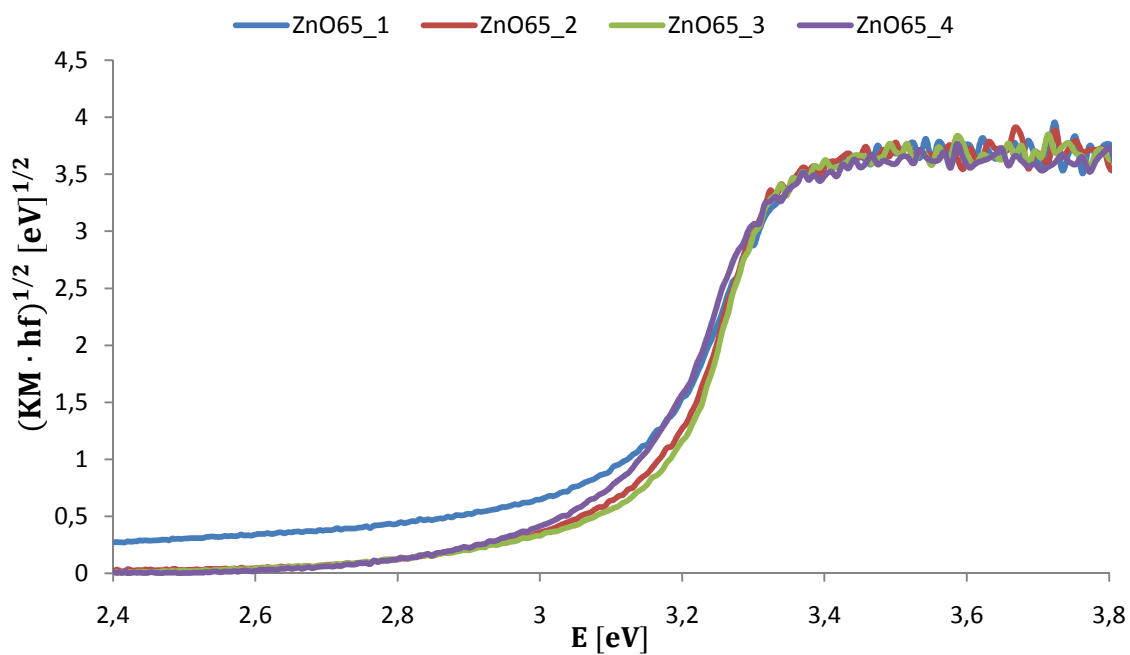
Pro kvalitativní popis posunu zakázaného pásu byla použita metoda UV-VS DRS. Na obrázku 22 jsou vyobrazena spektra sušených vzorků (nanočástic ZnO). Difúzně reflektanční spektra kalcinovaných nanočástic oxidu zinečnatého jsou zobrazeny na obrázku 23. Získané hodnoty reflektance byly transformovány do Kubelka-Munk koordinát (KM), a poté vyneseny do grafu, který vede k relaci $(KM \times hf)^{1/2} = f(hf)$ dle Taucze [29, 30]. Pro nanočástice ZnO byly pomocí tečen vypočteny hodnoty energií zakázaného přechodu (E_g), ty jsou shrnuty v tabulce 8.

Tabulka 8. Hodnota energie zakázaného přechodu (E_g)

Vzorek	E_g [eV]
ZnO1_1	3,20
ZnO1_2	3,17
ZnO1_3	3,17
ZnO1_4	3,16
ZnO6_1	3,18
ZnO6_2	3,16
ZnO6_3	3,17
ZnO6_4	3,13



Obrázek 22. UV-VIS DRS spektra sušených nanočástic oxidu zinečnatého.

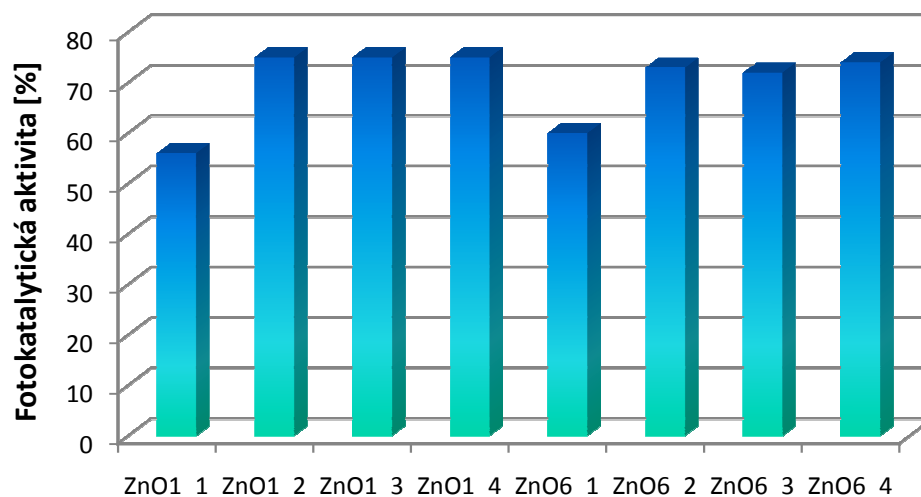


Obrázek 23. UV-VIS DRS spektra kalcinovaných nanočástic oxidu zinečnatého.

Jedn hodinová kalcinace nanočástic ZnO při teplotě 600 °C nijak výrazně neovlivnila hodnota energie zakázaného přechodu, což koresponduje s výsledky fotokatalytické aktivity uvedené v kapitole III. 5. 4. Fotokatalytická aktivita.

III. 4. 4. Fotokatalytická aktivita

U všech připravených nanočástic oxidu zinečnatého byly provedeny standartní testy fotokatalytické aktivity pro posouzení jejich kvality. Výsledné fotoaktivity jsou shrnuty na obrázku 24.



Obrázek 24. Výsledné fotokatalytické aktivity syntetizovaných nanočástic ZnO.

Z obrázku 24 je patrné, že kalcinací nedochází ke zvýšení výsledné fotokatalytické aktivity připravených nanočástic oxidu zinečnatého. Toto tvrzení rovněž podporují, výsledky difúzně reflektanční spektroskopie, kdy v případě kalcinovaných nanočástic ZnO nedochází k výraznému snížení hodnot energií zakázaného přechodu.

Z obrázku 24 je dále patrné, že volbou prekursoru lze ovlivnit výsledné fotokatalytické vlastnosti připravených vzorků. Nanočástice oxidu zinečnatého (sušené i kalcinované), připravené z chloridu zinečnatého (ZnO1_1, ZnO6_1), vykazují nižší fotokatalytickou aktivitu než nanočástice připravené ze zbývajících prekursorů. Tento fakt rovněž potvrzují výsledky difúzně reflektanční spektroskopie, uvedené v tabulce 8 a také snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu, kde jsou patrné rozdílné morfologie výsledných nanostruktur ZnO (obrázek 19).

-
- [10] XU, Xiaoling, Hemiao PANG, Zuowan ZHOU, Ximei FAN, Shuchun HU a Yong WANG. Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism. *Advanced Powder Technology*. 2011, **22**(5): 634-638. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.017. ISSN 09218831. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883110001949>
- [29] TAUC, J., R. GRIGOROVICI a A. VANCU. 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi (b)*. **15**(2): 627-637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224. ISSN 03701972. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>
- [30] KOČÍ, K., K. MATĚJŮ, L. OBALOVÁ, S. KREJČÍKOVÁ, Z. LACNÝ, D. PLACHÁ, L. ČAPEK, A. HOSPODKOVÁ a O. ŠOLCOVÁ. 2010. Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. **96**(3-4): 239-244. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.02.030. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731000086X>

III. Praktická část

III. 5. Optimalizace laboratorního postupu přípravy nanokompozitů stevensit/ZnO

III. 5. 1. Úvod

V této části diplomové práce bylo stěžejním úkolem optimalizovat laboratorní postup přípravy nanokompozitů stevensit/ZnO (SEZN). Snahou bylo co nejvíce snížit materiálovou i časovou náročnost tohoto procesu, opět s ohledem na maximální výtěžnost oxidu zinečnatého při reakci a s cílem získat kompozit s nejvyššími fotokatalytickými vlastnostmi. Pozornost byla zaměřena na klíčové parametry hydrotermálního procesu, tj. přesné poměry prekurzorů, dobu homogenizace výchozích reaktantů, délku hydrolýzy, teplotu příslušné reakce a stupeň ředění.

III. 5. 2. Laboratorní postup přípravy nanokompozitů stevensit/ZnO

Jako vhodná jílová matrice pro ukotvení nanočástic oxidu zinečnatého byl vybrán stevensit (naleziště Jebel Ghassoul, Maroko), který byl sušen před vlastní syntézou přibližně 1 hodinu při teplotě 105°C. V této části diplomové práce byly syntetizovány suspenze stevensitu s příslušnou zinečnatou solí a hydroxidem sodným. Poměr prekurzorů byl zvolen tak, aby výsledný obsah oxidu zinečnatého v připravených kompozitech představoval 50 hmotnostních procent.

Nejprve byly syntetizovány nanočástice oxidu zinečnatého ze čtyř prekurzorů (chlorid, octan, síran a dusičnan zinečnatý) postupem popsaným v kapitole III. 3. 2. Laboratorní postup přípravy nanočástic oxidu zinečnatého. Poté bylo do suspenze přidáno potřebné množství stevensitu. Teplota reakce byla zvýšena na 100°C s následnou nukleací částic po dobu 300 minut při daném stupni ředění. V průběhu hydrotermální reakce byla doplňována destilovaná voda na původní hladinu v předem daných časových intervalech. Po ukončení syntézy byla suspenze filtrována a několikrát promývána do dosažení konduktometrické vodivosti filtrátu pod 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Následně byly nanočástice sušeny při teplotě 105°C.

Laboratorním postupem podrobně popsaným výše byly syntetizovány nanokompozity, jež jsou uvedeny v tabulce 9. Tyto nanokompozity byly značeny SEZN15_Y, kde 1... udává teplotu sušení (kompozity byly sušeny při teplotě 105 °C), 5... představuje výsledný hmotnostní procentuální obsah oxidu zinečnatého v připraveném kompozitu (50 hm. %

oxidu zinečnatého), a *Y*... označuje zvolený prekurzor pro syntézu (chlorid, octan, sulfid a dusičnan zinečnatý). Výsledný obsah oxidu zinečnatého v připravených kompozitech byl stanoven titračně. Výsledky chelatometrické titrace jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9. Přehled připravených kompozitů, jejich vodivost, stanovený obsah oxidu zinečnatého chelatometrickou titrací a prekurzor, ze kterého byly syntetizovány

Vzorek	Vodivost [μS/cm]	Chelatometrická titrace [hm. %]	Prekurzor
SEZN1_1	25,7	49,01	chlorid
SEZN1_2	22,3	48,93	octan
SEZN1_3	32,6	48,45	síran
SEZN1_4	29,4	48,84	dusičnan

III. 5. 3. Kalcinační procesy pro SEZN15_Y

V návaznosti na bakalářskou práci, ve které bylo experimentálně zjištěno, že kompozity kaolinit/ZnO kalcinované při teplotě 600 °C vykazují nejvyšší fotokatalytickou aktivitu, byly v případě nově syntetizovaných materiálů (stevensit/ZnO) provedeny kalcinace při téže teplotě. Pro teplotní růst před kalcinací byl pro dosažení požadované teploty zvolen čas 1 hodina 15 minut. Vlastní kalcinace probíhala hodinu. Kalcinačními procesy byly připraveny nanokompozity s označením uvedeným v tabulce 10. Nanokompozity byly značeny SEZN65_Y, kde 6... představuje teplotu kalcinace (vzorky byly kalcinovány na teplotu 600 °C po dobu jedné hodiny) a 5... udává výsledný hmotnostní procentuální obsah oxidu zinečnatého v kompozitu a *Y*... označuje zvolený prekurzor (chlorid, octan, sulfid a dusičnan zinečnatý).

Hmotnostní úbytky (%), které vznikaly při procesu kalcinace, jsou zobrazeny v tabulce 10. Pro nekalcinované i kalcinované vzorky a jejich porovnání byly provedeny standartní metody testování fotoakatalytické aktivity. Výsledky testování fotodegradační schopnosti kompozitů jsou uvedeny v tabulce 10.

Tabulka 10. Přehled připravených kompozitů, jejich hmotnostní úbytek způsobený kalcinací a fotokatalytická aktivita (%).

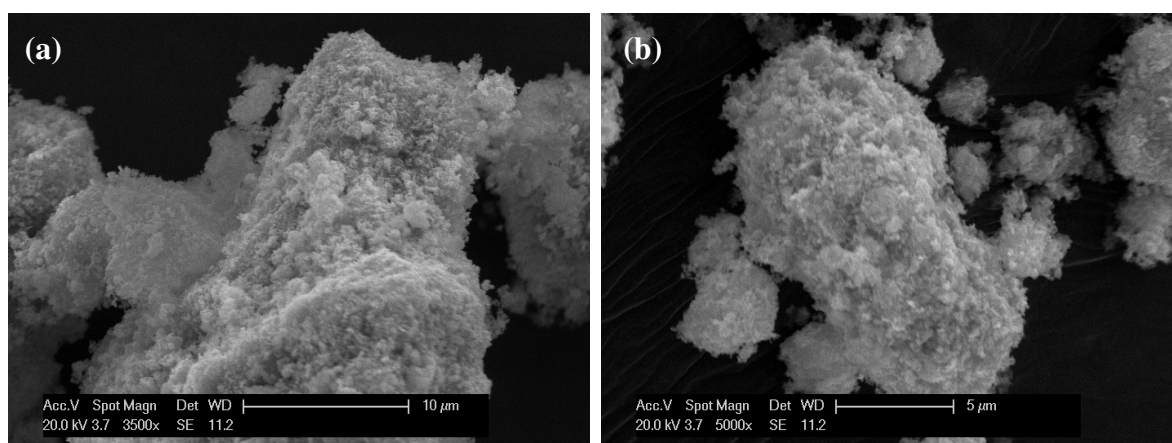
Vzorek	Hmotnostní úbytek [%]	Fotokatalytická aktivita [%]
SEZN1_1	-	42
SEZN1_2	-	75
SEZN1_3	-	32
SEZN1_4	-	40
SEZN6_1	4,2	63
SEZN6_2	4,2	79
SEZN6_3	5,1	73
SEZN6_4	7,3	61

III. Praktická část

III. 6. Charakterizace připravených kompozitů stevensit/ZnO pomocí fyzikálně-chemických metod studia

III. 6. 1. Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Povrchy připravených nanokompozitů stevensit/ZnO (SEZN) lze pozorovat pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Snímky pořízené tímto skenovacím elektronovým mikroskopem byly získány přístrojem SEM PhilipsXL30 (PHILIPS) prostřednictvím detektoru sekundárních elektronů. Obrázek 25 ukazuje snímky sušeného i kalcinovaného kompozitu SEZN připraveného z octanu zinečnatého (SEZN15_2 a SEZN65_2).



Obrázek 25. Skenovací elektronová mikroskopie (a) sušeného (SEZN15_2) a (b) kalcinovaného (SEZN65_2) nanokompozitu.

V případě nově syntetizovaných nanomateriálů stevensit/ZnO vykazoval nejvyšší fotokatalytickou aktivitu kompozit připravený z octanu zinečnatého (sušený i kalcinovaný). Z výše uvedeného byly pomocí metody skenovací elektronové mikroskopie charakterizovány vzorky SEZN15_2 a SEZN65_2. Na obrázku 25 lze pozorovat, že stevensitová matrice je v případě sušeného i kalcinovaného kompozitu kontinuálně pokryta vrstvou nanočástic oxidu zinečnatého. Díky tomuto souvislému pokrytí vykazují tyto materiály vysokou fotokatalytickou účinnost.

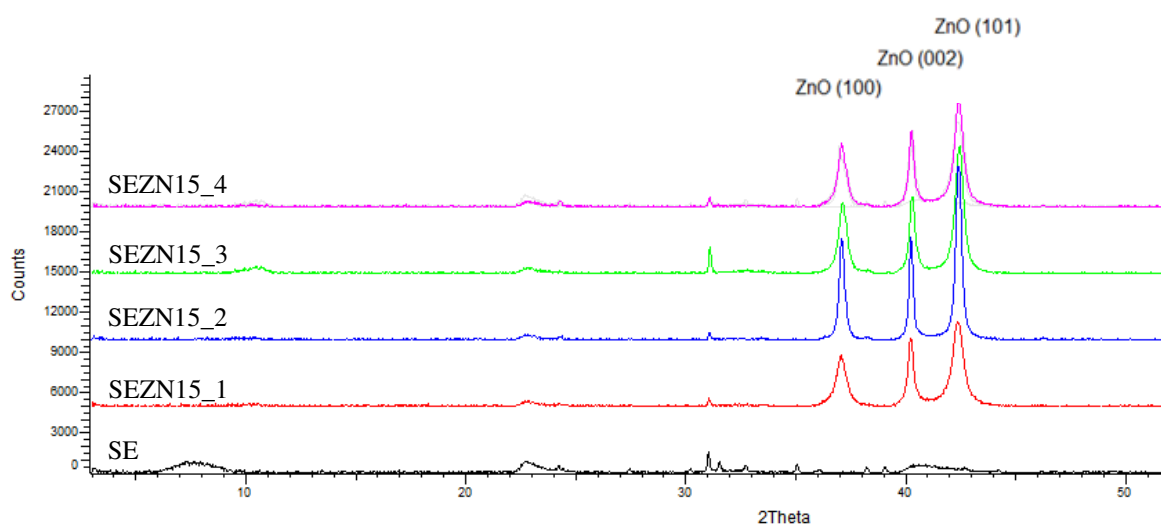
III. 6. 2. Rentgenová prášková difrakční analýza (XRPD)

Výsledky rentgenové práškové difrakční analýzy připravených nanokompozitů můžeme pozorovat na obrázcích 26 a 27. K této analýze byl použit rentgenový práškový difraktometr Bruker D8 Advance. Pro určování přítomných fází byla využita databáze PDF-2 Release 2004.

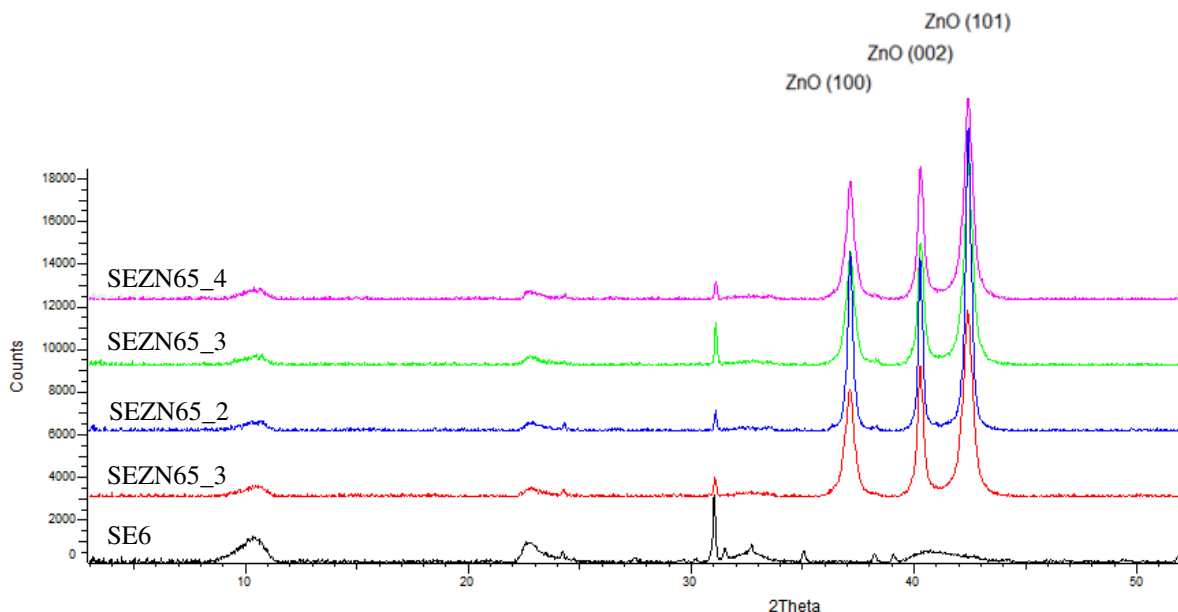
V programu DIFFRAC.SUITE EVA byla z difrakční linie ZnO (1 0 1) v oblasti úhlu $2\theta = 41,057 - 43,500^\circ$ určena velikost krystalitu (Lc) oxidu zinečnatého (tabulka 11).

Tabulka 11. Velikost krystalitu (Lc) připravených nanokompozitů

Vzorek	Velikost krystalitu [nm]
SEZN15_1	20,8
SEZN15_2	37,1
SEZN15_3	25,6
SEZN15_4	20,0
SEZN65_1	23,0
SEZN65_2	37,1
SEZN16_3	25,6
SEZN16_4	25,4



Obrázek 26. XRPD spektra sušených vzorků: SEZN a stevensitu (SE).



Obrázek 27. XRPD spektra kalcinovaných vzorků: SEZN a stevensitu (SE6).

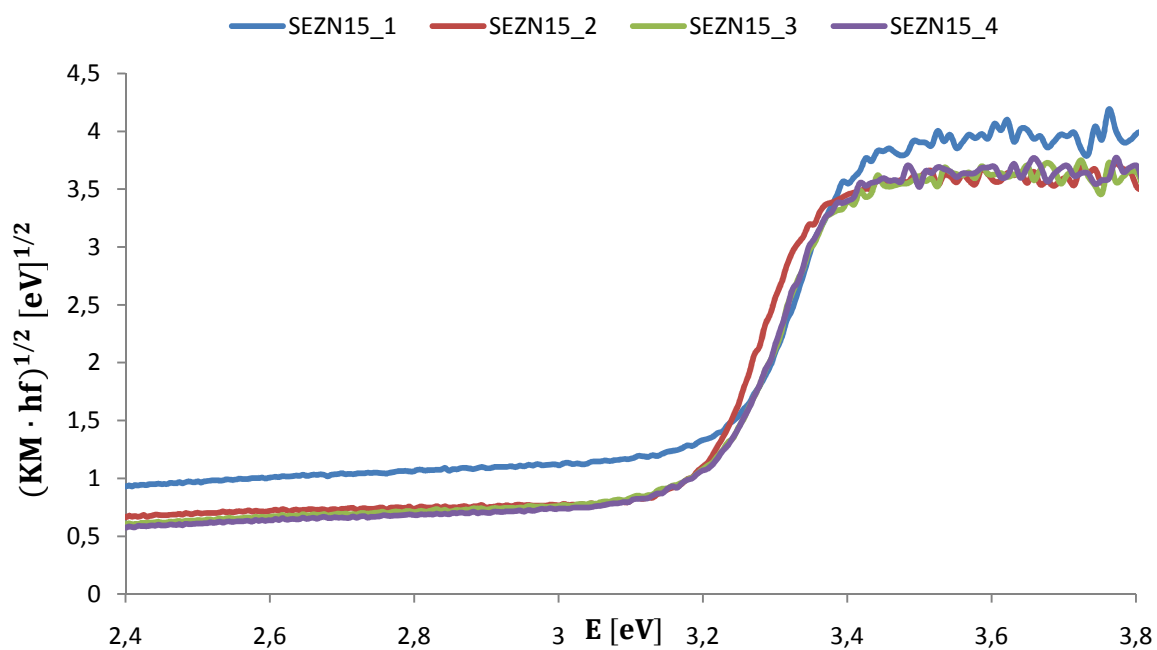
XRPD prokázala přítomnost oxidu zinečnatého ve všech připravených kompozitech (ZnO, PDF číslo 70-2551). Velikost krystalitu byla nejvyšší v případě kompozitu připraveného z octanu zinečnatého, což koresponduje s výsledky fotokatalytické aktivity. Z difrakčních záznamů je dále zřejmé, že kalcinací dochází k nepatrnému zaostření a zvýšení intenzity píku ZnO, což je dáno rekrytalizací a růstem koherentně difraktujících domén oxidu zinečnatého. Z výsledků XRPD analýzy je rovněž patrné, že dochází k vymizení bazální difrakční linie (0 0 1) stevensitu, což bude předmětem dalších studií.

III. 6. 3. UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie (DRS)

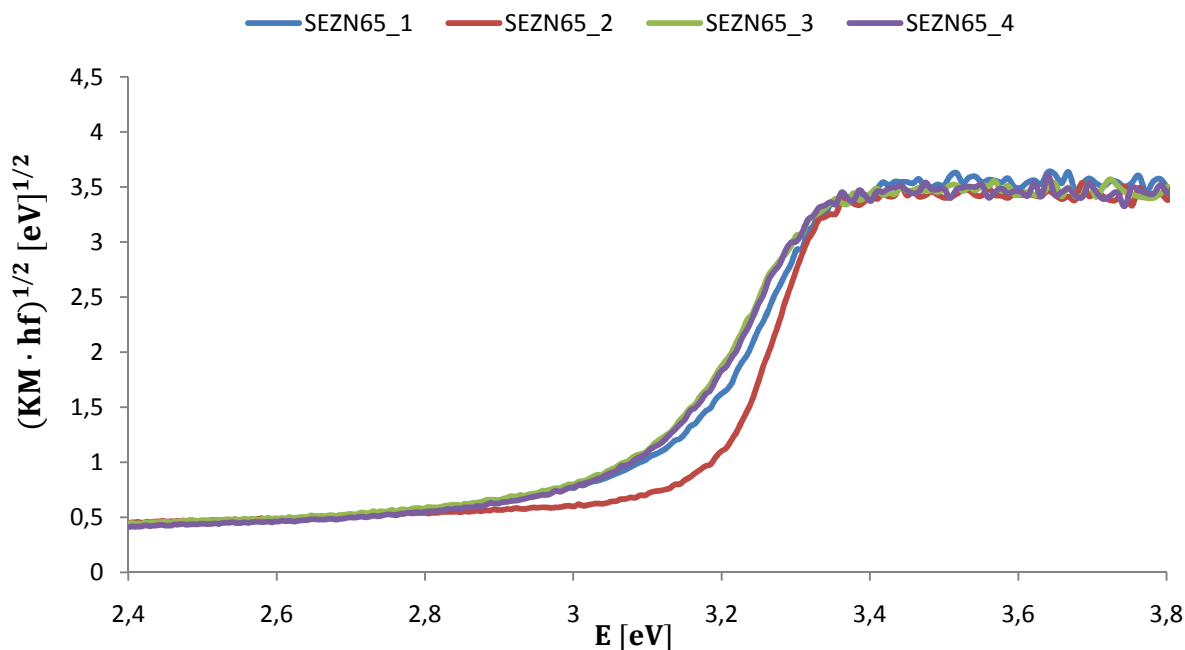
Metoda UV-VIS DRS byla použita pro kvalitativní popis posunu zakázaného pásu. Difúzně reflektanční spektra jsou v případě sušených kompozitů zobrazeny na obrázku 28 a v případě kalcinovaných kompozitů na obrázku 29. Získané hodnoty reflektance byly transformovány do Kubelka-Munk koordinát (KM), a poté vyneseny do grafu, který vede k relaci $(KM \times hf)^{1/2} = f(hf)$ dle Tauc [29, 30]. Pro nanokompozity SEZN byly pomocí tečen vypočteny hodnoty energie zakázaného přechodu (E_g) a jsou zaznamenány v tabulce 12.

Tabulka 12. Vypočtené hodnoty energií zakázaného přechodu pro připravené kompozity stevensit/ZnO.

Vzorek	E _g [eV]
SEZN15_1	3,25
SEZN15_2	3,18
SEZN15_3	3,22
SEZN15_4	3,22
SEZN65_1	3,16
SEZN65_2	3,18
SEZN65_3	3,10
SEZN65_4	3,10



Obrázek 28. UV-VIS DRS spektra sušených nanokompozitů SEZN.

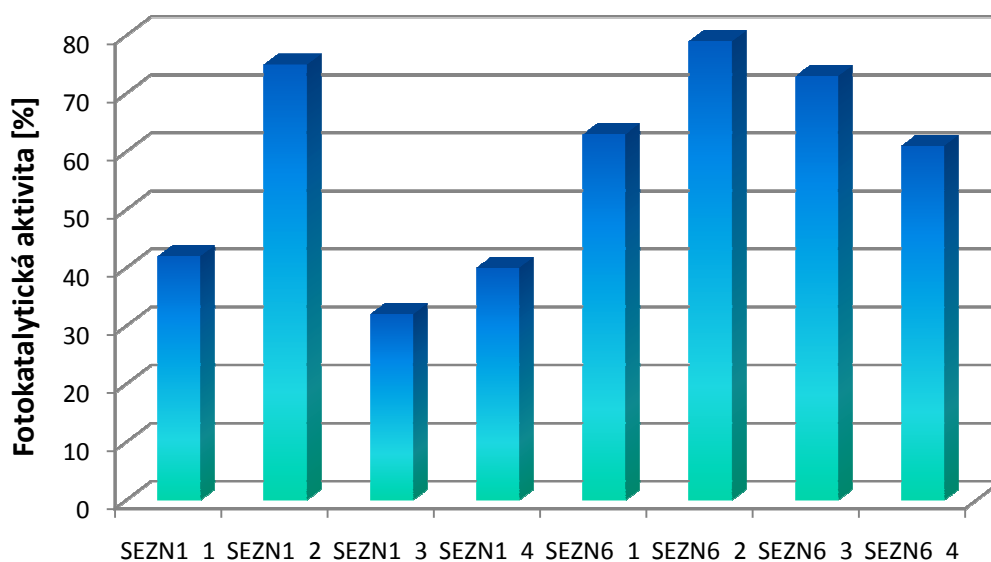


Obrázek 29. UV-VIS DRS spektra kalcinovaných nanokompozitů stevensit/ZnO.

Z výsledků difúzně reflektanční spektroskopie plyne, že kalcinací kompozitů SEZN (600 °C po dobu jedné hodiny) dochází ke snížení hodnot energií zakázaného přechodu, což potvrzují také výsledky fotokatalytické aktivity, uvedené v kapitole III. 6. 4. Fotokatalytická aktivita). Současně lze říci, že použitý prekursor pro přípravu nanočástic oxidu zinečnatého výrazně neovlivňuje výsledky difúzně reflektanční spektroskopie.

III. 6. 4. Fotokatalytická aktivita

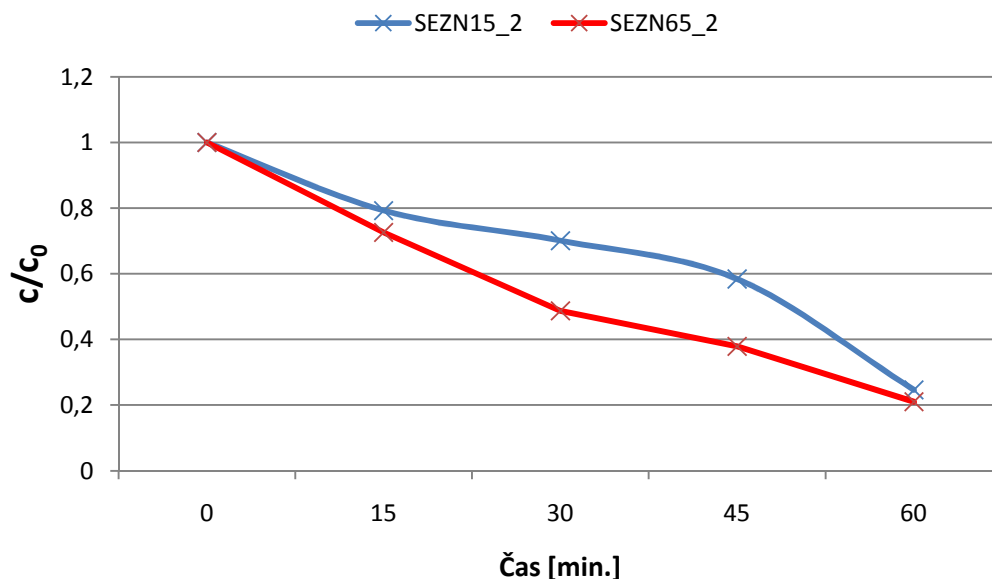
U všech nově syntetizovaných materiálů byly provedeny standartní testy fotokatalytické aktivity pro posouzení jejich kvality (odbouráváním modelového barviva Acid Oranže 7). Výsledné fotoaktivity jsou uvedeny na obrázku 30.



Obrázek 30. Výsledné fotokatalytické aktivity nanokompozitů SEZN.

Obrázek 30 graficky znázorňuje výslednou fotokatalytickou aktivitu syntetizovaných materiálů. Na první pohled je zřejmé, že jednohodinová kalcinace při teplotě 600 °C zvýšila fotoaktivitu všech připravených kompozitů stevensit/ZnO. Tyto závěry rovněž korespondují s výsledky difúzně reflektanční spektroskopie, které jsou uvedeny v tabulce 12 prostřednictvím hodnot energií zakázaného pásu.

Z obrázku 30 je dále patrné, že nejvyšší hodnotu fotokatalytické aktivity vykazovaly nanokompozity připravené z octanu zinečnatého, sušený SEZN15_2 i kalcinovaný SEZN65_2. Pro tyto dva fotokatalyzátory byla provedena časová závislost úbytku koncentrace barviva Acid Oranž 7. Výsledné změny koncentrace barviva v závislosti na čase jsou uvedeny na obrázku 31. Jak je z obrázku patrné, již po 15 minutách dochází k odbourání přibližně 20 % barviva.



Obrázek 31. Výsledná časová závislost úbytku koncentrace barviva AO7 pro vzorky SEZN15_2 a SEZN65_2.

-
- [29] TAUC, J., R. GRIGOROVICI a A. VANCU. 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi (b)*. **15**(2): 627-637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224. ISSN 03701972. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>
- [30] KOČÍ, K., K. MATĚJŮ, L. OBALOVÁ, S. KREJČÍKOVÁ, Z. LACNÝ, D. PLACHÁ, L. ČAPEK, A. HOSPODKOVÁ a O. ŠOLCOVÁ. 2010. Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. **96**(3-4): 239-244. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.02.030. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731000086X>

IV. Diskuze a závěry

Diplomová práce byla zaměřena na přípravu a výzkum nově syntetizovaných fotokatalyzátorů. Pro posouzení kvality všech připravených nanomateriálů (nanočástic ZnO i kompozitů stevensit/ZnO) a jejich vzájemné porovnávání bylo nezbytné aplikovat standardní metody testování fotoaktivity těchto práškových materiálů. Bylo celkem připraveno 20 nových fotokatalyzátorů, dosud nepublikovaných. Všechny nově připravené materiály jsou fotokatalyticky aktivní.

V první části diplomové práce byly doplněny další fyzikálně-chemické metody studia nanokompozitů kaolinit/ZnO, které navazovaly na úspěšně obhájenou bakalářskou práci. Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu ukázaly detailní povrchy připravených kompozitů. V případě desetiprocentního obsahu oxidu zinečnatého v kompozitu byl povrch kaolinitové matrice jen nepatrně pokryt nanočásticemi oxidu zinečnatého. Se zvyšujícím se hmotnostním procentuálním obsahem ZnO dochází k tvorbě větších částic. Ze snímků bylo rovněž patrné, že nanočástice oxidu zinečnatého pokrývají kaolinitovou matici souvislou vrstvou. Tuto vizuální charakterizaci podpořilo molekulární modelování, prokázalo preferenční růst na kaolinitovou rovinu (0 0 1) oproti hranám. Modelování dále poukázalo, že nanočástice ZnO se na kaolinit kotví skrze rovinu (0 0 1). Rentgenová prášková difrakční analýza odhalila, že nanočástice ZnO nevstupují do kaolinitové matrice a průměrná velikost krystalitu byla 46 nm. Kalcinace na 600 °C vedla k posunu difúzně reflektančních spekter a velkému nárůstu fotokatalytické aktivity, u vzorku s 50 hm. % oxidu zinečnatého činila po hodině osvitů 95 %. Nejdůležitějším zjištěním bylo, že ukotvení nanočástic na kaolinitové matici zabraňuje případným environmentálním rizikům, ale nebrání fotokatalytickým vlastnostem nanočástic ZnO. Výsledky se podařilo publikovat ve vysoce impaktovaném zahraničním časopise *Applied Catalysis B: Environmental* (IF = 6.007) pod názvem „Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/Zno with high photocatalytic activity”.

Druhá kapitola byla věnována problematice optimalizace laboratorního postupu přípravy nanočástic ZnO s cílem dosáhnout opakovatelných výsledků. Podařilo se optimalizovat laboratorní postup přípravy nanočástic oxidu zinečnatého z různých prekurzorů. Syntetizované nanočástice byly charakterizovány prostřednictvím skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakční analýzy a UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie. Souhrn těchto metod poskytl důležité informace o struktuře

a vlastnostech připravených nanočástic. Volbou prekursoru lze ovlivnit výsledné fotokatalytické vlastnosti připravených vzorků. Sušené i kalcinované nanočástice oxidu zinečnatého, připravené z chloridu zinečnatého vykazují nižší fotokatalytickou aktivitu než nanočástice připravené ze zbývajících prekursorů. Tento fakt rovněž potvrzují vyšší hodnoty energií zakázaného přechodu a také snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu, kde jsou zřetelné rozdíly v morfologii výsledných nanostruktur oxidu zinečnatého.

Třetí část se zabývala optimalizací laboratorního postupu přípravy nanokompozitů $\text{stevensit}/\text{ZnO}$ s cílem dosažení požadovaného obsahu oxidu zinečnatého v takto připravených kompozitech a jejich následnou charakterizací pomocí skenovací elektronové mikroskopie, rentgenové práškové difrakční analýzy a UV-VIS difúzně reflektanční spektroskopie. Podařilo se reprodukovatelně syntetizovat, a tedy optimalizovat laboratorní postup přípravy těchto fotokatalyzátorů. Výsledný obsah oxidu zinečnatého v připravených kompozitech byl ověřen titračně. Souhrn těchto metod poskytl důležité informace o struktuře a vlastnostech připravených nanočástic. Skenovací elektronová mikroskopie ukázala, že stevensitová matrice je v případě sušeného i kalcinovaného kompozitu kontinuálně pokryta vrstvou nanočástic oxidu zinečnatého. Díky tomuto souvislému pokrytí vykazují tyto materiály vysokou fotokatalytickou účinnost. Rentgenová prášková difrakční analýza prokázala přítomnost oxidu zinečnatého ve všech připravených kompozitech. Kalcinací dochází k nepatrnému zaostření a zvýšení intenzity píku ZnO , což je dáno rekrytalizací a růstem koherentně difraktujících domén oxidu zinečnatého. Nejvyšší hodnotu fotokatalytické aktivity vykazoval kompozit připravený z octanu zinečnatého, již po 15 minutách dochází k odbourání přibližně 20 % barviva.

Volbou prekursoru lze ovlivnit morfologii výsledných nanostruktur a tudíž ovlivnit fotokatalytickou aktivitu připravených fotokatalyzátorů, jak samotných nanočástic oxidu zinečnatého, tak i nanočástic oxidu zinečnatého na jílové matrici. Obrovským přínosem technologie ukotvení nanočástice přechodných kovů na vhodné silikátové matrici je, že eliminuje případná environmentální rizika nanočástic při jejich praktickém využití. Kompozity šetrné k životnímu prostředí lze navíc velice snadno syntetizovat z levných a snadno dostupných vstupních surovin. Jejich příprava tudíž není omezena jen na laboratorní množství, ale lze je vyrábět i průmyslově.

Významným odborným přínosem diplomové práce pro mě osobně byla příležitost naučit se zpracovávat rentgenové difrakční záznamy s využitím software DIFFRAC.SUITE EVA. V rámci diplomové práce byl proto přeložen manuál k DIFFRAC.SUITE EVA do češtiny; tento manuál bude sloužit jako pomůcka pro vědecké pracovníky i studenty, kteří v rámci svých bakalářských, diplomových i disertačních prací syntetizují a charakterizují nové materiály. Přeložený manuál je k diplomové práci přiložen jednak jako samostatná publikace, jednak v elektronické formě na CD.

Použitá literatura

- [1] FOLDYNA, V. *Hydrotermální syntéza a charakterizace kompozitů kaolinit/ZnO*. Ostrava, 2013. Bakalářská práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce K. Mamulová Kutláková.
- [2] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K., J. TOKARSKÝ a P. PEIKERTOVÁ. 2015. Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*. **162**: 392-400. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.018. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314004263>
- [3] KAEGI, R., A. ULRICH, B. SINNET, R. VONBANK, A. WICHSER, S. ZULEEG, H. SIMMLER, S. BRUNNER, H. VONMONT, et al. Synthetic TiO₂ nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environmental Pollution*. 2008, **156**(2): 233-239. DOI: 10.1016/j.envpol.2008.08.004. ISSN 02697491. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749108004144>
- [4] KLINGSHIRN, C. F., B. K. MEYER, A. WAAG, A. HOFFMANN a J. GEURTS. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Application*. Berlín: Springer, 2010. Editori: R. Hull, C. Jagadish, R. M. Osgood Jr., J. Parisi, Z. Wang, H. Warlimont. ISBN 978-3-642-10577-0.
- [5] GREENWOOD, N. N. a A. EARBshaw. *Chemie prvků*. První vydání. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [6] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013. Dostupné z: <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/c/c0/Sphalerite-unit-cell-3D-balls.png>
- [7] Zinc oxide. In: *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-2013. Dostupné z: http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png

- [8] HERRMANN, J.-M., C. DUCHAMP, M. KARKMAZ, Bui Thu HOAI, H. LACHHEB, E. PUZENAT a C. GUILLARD. 2007. Environmental green chemistry as defined by photocatalysis. *Journal of Hazardous Materials*. **146**(3): 624-629. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.095. ISSN 03043894. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407005559>
- [9] HOCHMANNOVÁ, L. a J. VYTRÁSOVÁ. Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antibakteriální účinky silikátových nátěrů. *Chemické listy*. 2009, **104**: 940-990. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf
- [10] XU, Xiaoling, Hemiao PANG, Zuowan ZHOU, Ximei FAN, Shuchun HU a Yong WANG. Preparation of multi-interfacial ZnO particles and their growth mechanism. *Advanced Powder Technology*. 2011, **22**(5): 634-638. DOI: 10.1016/j.appt.2010.09.017. ISSN 09218831. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921883110001949>
- [11] BACCOUR, H., M. MEDHIOUB, F. JAMOSSI, T. MHIRI a A. DAOUD. Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay deposits, Southern Tunisia. *Materials Characterization*. 2008, **59**(11): 1613-1622. DOI: 10.1016/j.matchar.2008.02.008. ISSN 10445803. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1044580308000685>
- [12] KHAORAPAPONG, N., N. KHUMCHOO a M. OGAWA. 2011. Preparation of zinc oxide–montmorillonite hybrids. *Materials Letters*. **65**(4): 657-660. DOI: 10.1016/j.matlet.2010.11.052. ISSN 0167577x. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X10010232>
- [13] VALÁŠKOVÁ, M. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Vydání první. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [14] Kaolinite. 2001-. *Wikipedia: the free encyclopedia*. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Kaolinite#/media/File:KaoliniteUSGOV.jpg>

- [15] MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ, K. *Příprava a vlastnosti nanočástic oxidu přechodných kovů na kaolinitové matrici*. Ostrava, 2011. Disertační práce. VŠB - Technická universita Ostrava. Vedoucí práce P. Čapková.
- [16] WEISS, Z., M. KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005, 281 s. ISBN 80-246-0868-5
- [17] Stevensit. 2010. *Mineralienatlas - Fossilienatlas*. Dostupné z:
<https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?mineral=Stevensit>
- [18] BENHAMMOU, A., A. YAACOUBI, L. NIBOU a B. TANOUTI. 2005. Adsorption of metal ions onto Moroccan stevensite: kinetic and isotherm studies. *Journal of Colloid and Interface Science*. **282**(2): 320-326. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.168. ISSN 00219797. Dostupné z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970400918X>.
- [19] RAMASESHAN, R. MMT. *Ramaseshan Rajagopalan*. 2015, Dostupné z:
<http://ramaseshan.com/MMT.php>.
- [20] Stevensite. 2001. *Handbook of Mineralogy*. Dostupné z:
<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/stevensite.pdf>
- [21] Is this proof that life once flourished on Mars? Clay-like mineral found on the red planet can be created by microbes. *MailOnline*. 2014, Dostupné z:
[http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-2635008/Is-proof-life-flourished - Mars-Clay-like-mineral-red-planet-created-microbes.html](http://www.dailymail.co.uk/sciencetech/article-2635008/Is-proof-life-flourished-Mars-Clay-like-mineral-red-planet-created-microbes.html)
- [22] BOUNA, L., B. RHOUTA, F. MAURY, A. JADA, F. SENOCQ a M.-C. LAFONT. Photocatalytic activity of TiO₂/stevensite nanocomposites for the removal of Orange G from aqueous solutions. *Clay Minerals*. 2014, **49**(3): 417-428. DOI: 10.1180/claymin.2014.049.3.05. ISSN 00098558. Dostupné také z:
<http://openurl.ingenta.com/content/xref?genre=article>
- [23] HUO, C., a H. YANG. 2010. Synthesis and characterization of ZnO/palygorskite. *Applied Clay Science*. **50**(3): 362-366. DOI: 10.1016/j.clay.2010.08.028. ISSN 01691317. Dostupné také z:
<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131710002681>

- [24] MA, Y., B. YANG a L. XIE. 2010. Adsorptive property of Cu²⁺ – ZnO/cetylpyridinium–montmorillonite complexes for pathogenic bacterium in vitro. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **79**(2): 390-396. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2010.05.001. ISSN 09277765. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927776510002407>
- [25] FATIMAH, I., S. WANG a D. WULANDARI. 2011. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*. **53**(4): 553-560. DOI: 10.1016/j.clay.2011.05.001. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131711001694>
- [26] HUO, C., Z. YOU, Z. S. LUAN a W. LI. Zinc Oxide – Montmorillonite Hybrid Influences Diarrhea, Intestinal Mucosal Integrity, and Digestive Enzyme Activity in Weaned Pigs. *Biological Trace Element Research*. 2012, **149**(2): 190-196. DOI: 10.1007/s12011-012-9422-9. ISSN 0163-4984. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s12011-012-9422-9>
- [27] MESHARAM, S., Rohan L., S. GHODKE, S. NIGAM, S. SONAWANE a R. CHIKATE. 2011. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*. **172**(2-3): 1008-1015. DOI: 10.1016/j.cej.2011.07.015. ISSN 13858947. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894711008424>
- [28] Centrum nanotechnologií: Přístrojové vybavení Centra nanotechnologií. VŠB - Technická univerzita Ostrava. 2015, Dostupné také z: <http://www.vsb.cz/9360/cs/okruhy/pristrojove-vybaveni/>
- [29] TAUC, J., R. GRIGOROVICI a A. VANCU. 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Physica status solidi (b)*. **15**(2): 627-637. DOI: 10.1002/pssb.19660150224. ISSN 03701972. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.19660150224>

- [30] KOČÍ, K., K. MATĚJŮ, L. OBALOVÁ, S. KREJČÍKOVÁ, Z. LACNÝ, D. PLACHÁ, L. ČAPEK, A. HOSPODKOVÁ a O. ŠOLCOVÁ. 2010. Effect of silver doping on the TiO₂ for photocatalytic reduction of CO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. **96**(3-4): 239-244. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.02.030. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092633731000086X>
- [31] SAKKAS, V. A., I. M. ARABATZIS, I. K. KONSTANTINOOU, A.D. DIMOU, T. A. ALBANIS a P FALARAS. 2004. Metolachlor photocatalytic degradation using TiO₂ photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. **49**(3): 195-205 DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.12.008. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337303005782>
- [32] P. SCHERRER: Estimation of size and internal structure of colloidal particles by means of Roentgen rays, *Nachr. Ges. Wiss. Gottingen*. 1918, **2**, s. 96-100.